LIBRARY JAN 12 1937

ZEITSCHRIFT
FÜR
PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN 'T HOFF

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN · K. F. BONHOEFFER · G. JOOS · K. L. WOLF

ABTEILUNG A:

CHEMISCHE THERMODYNAMIK · KINETIK
ELEKTROCHEMIE · EIGENSCHAFTSLEHRE

178. BAND HEFT 1 DEZEMBER 1936

AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H., LEIPZIG

Der Abonnementspreis beträgt pro Band RM. 26.80

Printed in Germany

physik.Chem.(A)

Inhalt.

Seite

G. Masing und *G. Laue*, Die langdauernde zeitliche Änderung der kathodischen Überspannung am Platin. (Mit 9 Figuren im Text.) (Eingegangen am 26. 9. 36) 1

Otto Erbacher, Die elektrochemische Belegung von Metalloberflächen mit einer einatomaren Schicht edlerer Atome. (Eingegangen am 5. 9. 36) . . . 15

Hans Fromherz und *Henry James Walls*, Über die Lichtabsorption und Assoziation der Zinn (II)-Halogenide in wässeriger Lösung. (Mit 4 Figuren im Text.) (Eingegangen am 23. 9. 36) 29

Karl Hans Reiß, Über Spannungsdissoziationseffekt und flüssige Isolierstoffe. (Mit 2 Figuren im Text.) (Eingegangen am 16. 9. 36) 37

Otto Erbacher, Einfluß der Vorbehandlung von Metalloberflächen auf die elektrochemische Abscheidung. (Eingegangen am 30. 9. 36) 43

Gerhart Jander und *Kurt Wickert*, Die Chemie in flüssigem Schwefeldioxyd. (Mit 2 Figuren im Text.) (Eingegangen am 10. 10. 36) 57

W. Brenscheds, Eine elektromagnetische Kolbenpumpe für Laboratoriumszwecke. (Mit 2 Figuren im Text.) (Eingegangen am 4. 9. 36) 74

Bücherschau.

Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. System Nr. 56. Uran. 8. Aufl. 76

Petersen, W., Schwimmaufbereitung. (Wissenschaftliche Forschungsberichte.) Bd. XXXVI . . 76

Niesoldi, O., Ausgewählte chemische Untersuchungsmethoden für die Stahl- und Eisenindustrie 77

Bertho, A. und Grassmann, W., Biochemisches Praktikum 78

Eingegangene Bücher 79

Bei der Schriftleitung eingegangene Arbeiten:

Herbert Kittel, Verwendung der Emaniermethode zu Untersuchungen über die Veränderungen von Oxydgemischen während des Überganges in die chemische Verbindung. (Mit 6 Figuren im Text.) (Eingegangen am 5. 10. 36.)

D. Vorländer und *Paul Specht*, Mechanische Doppelbrechung der Öle im Zusammenhang mit molekularer Struktur und Assoziation. (Mit 5 Figuren im Text.) (Eingegangen am 22. 10. 36.)

Walter Hückel, Zur Theorie der sterischen Hinderung. (Eingegangen am 24. 10. 36.)

T. Erdey-Grúz, Zur Frage der Grotthusschen Leitfähigkeit der Schmelzelektrolyte. (Eingegangen am 24. 10. 36.)

Georg-Maria Schwab, Neuere Versuche mit atomarem Chlor. (Mit 4 Figuren im Text.) (Eingegangen am 28. 10. 36.)

Z. Karaoglanov, Mitfällung von verschiedenen Ionen bei der Fällung von SO_4^{--} als $BaSO_4$. (Eingegangen am 2. 10. 36.)

Die langdauernde zeitliche Änderung der kathodischen Überspannung am Platin[1]).

Von

G. Masing und **G. Laue.**

(Mitteilung aus der Abteilung für Elektrochemie der Siemens & Halske A.-G. zu Siemensstadt.)

(Mit 9 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 26. 9. 36.)

Der langdauernde zeitliche Anstieg der Wasserstoffüberspannung am Platin wurde im alkalischen Elektrolyten untersucht. Es ergab sich, daß die Überspannung mit der Zeit bei größeren konstanten Stromdichten bis zu einem höheren konstanten Endwert ansteigt. Die zeitunabhängigen Endwerte sind den Logarithmen der zugehörigen Stromdichten proportional: beim Arbeiten mit konstanten Stromdichten ergab sich $dE/d\log I = b = 0{\cdot}109$, beim Arbeiten mit konstant gehaltenem Kathodenpotential $b = 0{\cdot}120$, in Übereinstimmung mit der Theorie von VOLMER, nach der b zu $0{\cdot}116$ gefunden werden sollte.

Nach kathodischer Vorpolarisation erfolgt ein schnellerer, nach anodischer Vorbehandlung ein langsamerer Anstieg der Überspannung mit der Zeit bis zu den gleichen Endwerten, die an ausgeglühten Blechen erhalten werden. An rekristallisierten Oberflächen ist bei gleicher Stromdichte der zeitliche Anstieg flacher und der Endwert tiefer gelegen als an glattem Platin.

Aus den Ergebnissen wird geschlossen, daß die Ursache der Überspannung auch nach langdauerndem Stromdurchgang durch die VOLMERsche Doppelschichttheorie gegeben ist, und daß der zeitliche Anstieg auf ein Unwirksamwerden von anfänglich vorhandenen Aktivstellen zurückzuführen ist.

Die nach Stromöffnung entwickelten Wasserstoffmengen wurden bei verschiedenen konstant gehaltenen Kathodenpotentialen gemessen, wobei sich eine lineare Beziehung zwischen Überspannung und Wasserstoffmenge ergab, für die eine Erklärung noch nicht gegeben werden kann.

Die zeitliche Ausbildung der Wasserstoffüberspannung, d. h. des Unterschiedes zwischen dem Abscheidungspotential des Wasserstoffes an einer gegebenen Kathode und dem Potential der umkehrbaren Wasserstoffelektrode im gleichen Elektrolyten und unter gleichen Druck- und Temperaturbedingungen, ist Gegenstand zahlreicher Untersuchungen gewesen, die sich jedoch meist mit der Potential-

[1]) Dissertation der Technischen Hochschule zu Berlin, angenommen von der Fakultät für Allgemeine Wissenschaften am 9. Februar 1936.

bildung in den ersten Sekunden nach Stromschluß beschäftigt haben[1]). Daß trotz gleichbleibender Stromdichte auch bei langdauernder Elektrolyse das Elektrodenpotential sich ändert, erwähnten zuerst Roszkowski[2]) und Tafel[3]), später Newbury[4]), Grant[5]) und Baars[6]).

In bezug auf die Absolutwerte der Überspannung und auf die Form der Spannungszeitkurven unterscheiden sich die Ergebnisse der genannten Verfasser beträchtlich. Übereinstimmend wurde festgestellt, daß 1. an blankem Platin ein gegenüber anderen Metallen besonders starkes und langdauerndes Ansteigen der Überspannung mit der Zeit zu verzeichnen ist, und daß 2. der Potentialanstieg mit der Zeit um so steiler ist, je höher die angewandte Stromdichte ist.

Die langdauernde Änderung der Wasserstoffüberspannung mit der Zeit wurde bei allen angeführten Arbeiten an Platin nur in schwefelsauren Elektrolyten untersucht, und außerdem als eine Nebenerscheinung nur kurz behandelt. Systematische Versuche, die das Verhalten des Platins in anderen Elektrolyten und die Beeinflussung der Zeitabhängigkeit durch andere Faktoren zum Gegenstand hätten, wurden bisher nicht angestellt. Es war aber zu erwarten, daß die nähere Kenntnis der zeitlichen Überspannungsänderung zugleich auf den komplizierten Mechanismus der Überspannung an sich ein Licht werfen könnte.

Zweck der vorliegenden Arbeit war es daher, über die langdauernde zeitliche Ausbildung der Wasserstoffüberspannung an Platin in alkalischen Elektrolyten ein klares Bild zu bekommen, und zugleich ihre Beeinflussung durch Vorbehandlung des Kathodenmaterials und die Höhe der Stromdichte zu untersuchen.

Experimentelle Ausführung.

Die Messungen wurden nach der „direkten" Methode, d. h. bei geschlossenem Stromkreis, mit Hilfe eines Röhrenpotentiometers ausgeführt.

[1]) Knobel, M., J. Amer. chem. Soc. **46** (1924) 2613. Bowden, F. P. und Rideal, E. K., Proc. Roy. Soc. London (A) **120** (1928) 59. Baars, E., S.-B. Ges. Naturwiss. Marburg **63** (1928) 213. Brandes, H., Z. physik. Chem. (A) **142** (1929) 97. Erdey-Gruz, T. und Volmer, M., Z. physik. Chem. (A) **150** (1930) 203.
[2]) Roszkowski, J., Z. physik. Chem. **15** (1894) 277. [3]) Tafel, J., Z. physik. Chem. **34** (1900) 193 und **50** (1905) 647. [4]) Newbury, E., J. chem. Soc. London **105** (1914) 2415. [5]) Grant, J., Trans. Faraday Soc. **24** (1928) 225.
[6]) Baars, E., S.-B. Ges. Naturwiss. Marburg **63** (1928) 213.

Fig. 1 gibt die Versuchsanordnung in halbschematischer Darstellung.

Da vorwiegend höhere Stromdichten benutzt werden sollten, kam die sonst übliche, getrennte Unterbringung der Elektroden wegen des zu großen Flüssigkeitswiderstandes nicht in Frage.

Die im Elektrodenraum *A* in 5 cm Abstand senkrecht unter der Anode befindliche Kathode wurde mit Hilfe einer HABER-LUGGINschen Kapillare über das Zwischengefäß *B* mit der Normalwasserstoffelektrode *C* kombiniert. In die Meßkapillare wurde, um das Eintreten von Wasserstoffbläschen zu verhindern, ein Baumwollfaden *F* eingeführt. Gipsdiaphragmen bei *a* und *b* verhinderten den Zutritt von Verunreinigungen aus *C* nach *A*.

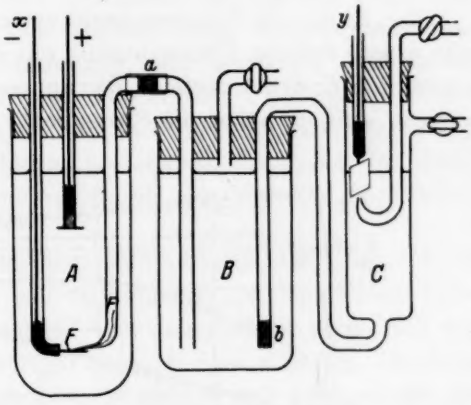

Fig. 1. Anordnung zur Überspannungsmessung.

Die Wasserstoffelektrode wurde in 2 norm. Schwefelsäure untergebracht; in *A* und im Kapillarheber bis *a* befand sich also norm. *KOH*, im Heber von *a* bis *B*, in *B* und in *C* 2 norm. H_2SO_4. Diese etwas ungewöhnlich scheinende Anordnung hat sich bewährt, und die Umrechnung konnte in einfacherer Weise geschehen, als es bei Verwendung einer Kalomel- oder einer anderen Vergleichselektrode möglich gewesen wäre.

Als Elektrolyt diente norm. Kalilauge (purissimum) von Kahlbaum. Die kreisförmigen Elektroden (1·5 cm Durchmesser) bestanden aus chemisch reinstem Platinblech (0·1 mm stark), das, wenn im folgenden nichts anderes erwähnt wird, vor jedem Versuch in der Flamme 5 Minuten lang auf Weißglut erhitzt wurde. Die Rückseite der Kathode wurde zur Erzielung einer bestimmten Stromdichte vor jedem Versuch mit einer Mischung von einem Teil Kautschuk und zwei Teilen Paraffin überzogen, die gegen Kalilauge sehr beständig ist. Für die Stromzuführung waren den Elektroden Platindrähte angeschweißt, die durch die kleinen Gummistopfen in den Glasröhren befestigt wurden, und in Quecksilber eintauchten.

Die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse war für Überspannungsmessungen eine verhältnismäßig gute. Während zu Anfang der Elektrolyse unter gleichen Bedingungen Unterschiede bis zu 0·15 Volt auftraten, waren schon nach kurzer Zeit nur noch Abweichungen von wenigen hundertstel Volt festzustellen. Es wurden im folgenden immer mehrere Meßreihen unter gleichen Bedingungen genommen, und als Ergebnisse die aus ihnen ermittelten Durchschnittswerte angegeben.

Abhängigkeit der Spannungs-Zeitkurven von der Stromdichte.

Fig. 2, die die Spannungszeitkurven für 0·0001 bis 1·00 A/cm² gibt, zeigt, daß die Überspannung mit der Zeit stetig bis zu einem konstanten Endwert ansteigt, der um so höher liegt, und um so eher erreicht wird, je höher die Stromdichte ist.

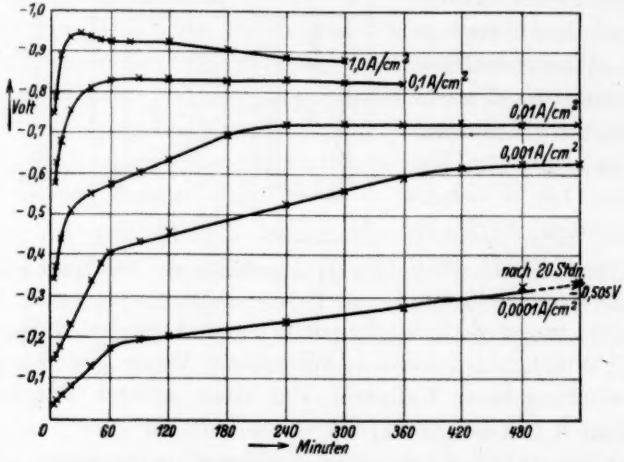

Fig. 2. Abhängigkeit der Spannungs-Zeitkurven von der Stromdichte.

Bei 1·0 A/cm², und in geringem Maße auch bei 0·1 A/cm² macht sich, nachdem das Potential längere Zeit konstant geblieben ist, ein Absinken der Überspannung bemerkbar, das bei kleineren Stromdichten, auch nach entsprechend verlängerter Elektrolyse nicht auftrat. Newbury[1]) beobachtete beim Arbeiten mit Platin in schwefelsaurem Elektrolyten, daß bei Anwendung starker Ströme

[1]) Newbury, E., J. chem. Soc. London **105** (1914) 2415 und **109** (1918) 1051 und **125** (1924) 511.

die Kathode nach längerer Zeit eine Schwarzfärbung zeigte, während zugleich die Überspannung abnahm. Er führt die Schwarzfärbung auf kleine Öffnungen in der Platinoberfläche zurück, die die wahre Stromdichte, und damit die Überspannung kleiner werden lassen.

Auch bei den vorliegenden Versuchen zeigte bei 1·0 A/cm² die Kathode nach längerer Zeit eine grauschwarze Färbung, die aber nicht auf Öffnungen in der Platinoberfläche zurückgeführt werden konnte. Während die Kathode sich schwarz zu färben begann, nahm die Anode eine gelbe Farbe an, und Ozongeruch machte sich bemerkbar. Man kann also annehmen, daß oberhalb einer bestimmten Stromdichte sich anodisch ein Platinoxyd, wahrscheinlich PtO_3 bildet, Platin also in Lösung geht. Nimmt man weiter an, daß geringe Platinmengen zur Kathode gelangen und sich dort in feiner Verteilung, also in besonders aktiver Form, niederschlagen, so ist der Abfall der Überspannung ohne weiteres durch ein Absinken der wahren Stromdichte zu erklären.

Wenn man also von dem späteren Potentialabfall bei 1·0 A/cm² absieht, so ergibt sich für jede Stromdichte ein konstanter Überspannungsendwert. Ein Vergleich aller dieser Werte zeigt, daß zwischen ihnen und den zugehörigen Stromdichten folgende Beziehung besteht. Die Überspannungsendwerte ändern sich proportional den Logarithmen der Stromdichten.

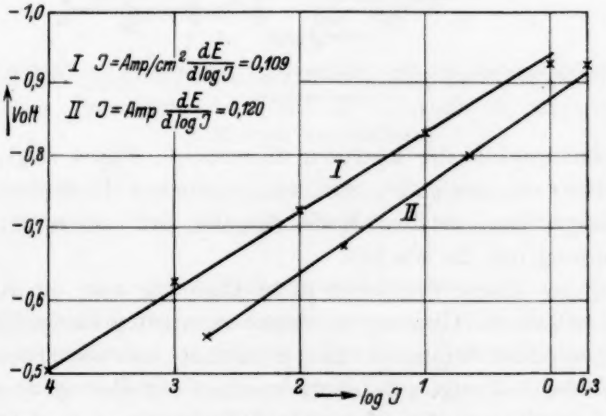

Fig. 3. Endwerte der Wasserstoffüberspannung an Platin in Abhängigkeit von $\log I$. I aus Überspannungs-Zeitkurven bei konstanter Stromdichte. II aus Stromstärke-Zeitkurven bei konstantem Kathodenpotential.

In Fig. 3, Kurve I, sind die in Fig. 2 wiedergegebenen Endwerte der Überspannung gegen die Logarithmen der zugehörigen Stromdichten eingetragen. Die Steigung der Geraden, also $dE/d \log I$ ergibt sich zu 0·109.

Stromstärke-Zeitkurven bei verschiedenen konstanten Kathodenpotentialen.

Die Punkte der Kurve II in Fig. 3 sind aus Versuchsreihen entnommen, die im Rahmen eines später zu besprechenden Problems durchgeführt wurden. Es wurden dabei verschiedene Kathodenpotentiale durch Änderung der Stromdichten konstant gehalten, und

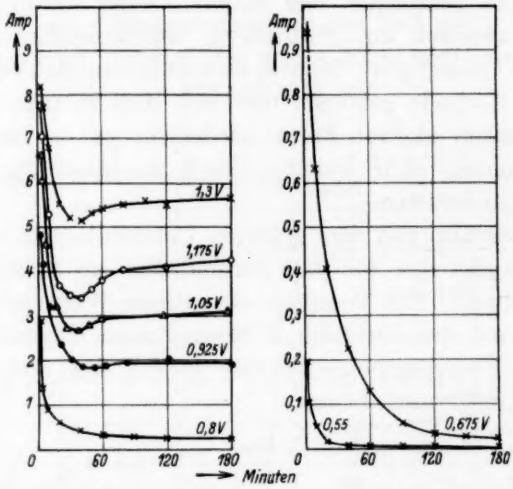

Fig. 4. Zeitabhängigkeit der Stromstärke bei verschiedenen konstanten Kathodenpotentialen.

die Zeitabhängigkeit der letzteren untersucht. Fig. 4 zeigt, daß die Stromstärke, die nötig ist, um ein gegebenes Kathodenpotential aufrechtzuerhalten, in dem Maße mit der Zeit abnimmt, wie die Überspannung mit ihr wächst.

Da es bei diesen Versuchen nicht angängig war, die Kathodenrückseite mit einem Überzug zu versehen, wurden hier nicht Stromdichten, sondern Stromstärken gemessen, was aber für den Vergleich mit den bisherigen Ergebnissen nicht von Belang ist.

Die Logarithmen der Stromstärke-Endwerte, d. h. der Mindeststromstärke, die nach längerer Elektrolyse notwendig ist, um ein bestimmtes Kathodenpotential aufrechtzuerhalten, wurden in Fig. 3,

Kurve II gegen die zugehörigen Überspannungen eingetragen. Die Steigung dieser Geraden beträgt: $dE/d \log I = 0{\cdot}120$, ein Wert, der in guter Übereinstimmung steht mit dem aus Kurve I zu 0·109 gefundenen.

Beeinflussung der Spannungs-Zeitkurven durch Vorbehandlung der Kathode.

Kathodische Vorpolarisation.

Fig. 5 zeigt, daß nach kathodischer Vorbehandlung bei gleicher Stromdichte der Wiederanstieg der Überspannung mit der Zeit steiler

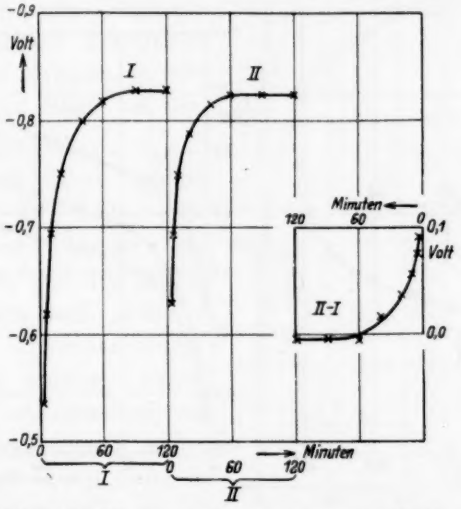

Fig. 5. Zeitabhängigkeit der Wasserstoffüberspannung am Platin nach kathodischer Vorbehandlung. Stromdichte bei I und II: 0·1 A/cm², II aufgenommen nach 3 Minuten Stromöffnung.

ist. Der Einfluß der ersten kathodischen Belastung verliert sich aber schnell und der ursprüngliche Endwert der Überspannung wird wieder erreicht.

Anodische Vorpolarisation.

Die folgenden Versuche wurden so ausgeführt, daß zunächst das Platin wie üblich ausgeglüht wurde, dann 1 Stunde lang anodisch belastet, und anschließend sofort wieder als Kathode geschaltet wurde.

Durch anodische Vorpolarisation des Platins wird die Wasserstoffüberspannung zunächst verkleinert, steigt dann aber, wenn auch

langsamer, zu dem gleichen konstanten Endwert an, den das nicht vorbehandelte, ausgeglühte Blech zeigt. Die Wirkung der anodischen Vorbelastung bleibt länger erhalten als die der kathodischen und kommt um so deutlicher zum Ausdruck, je kleiner die anschließend angewendete kathodische Stromdichte ist. Je höher die Stromdichte bei der anodischen Belastung ist, um so tiefergehend ist ihre Wirkung. Auf diese Tatsache wird später zurückgekommen werden.

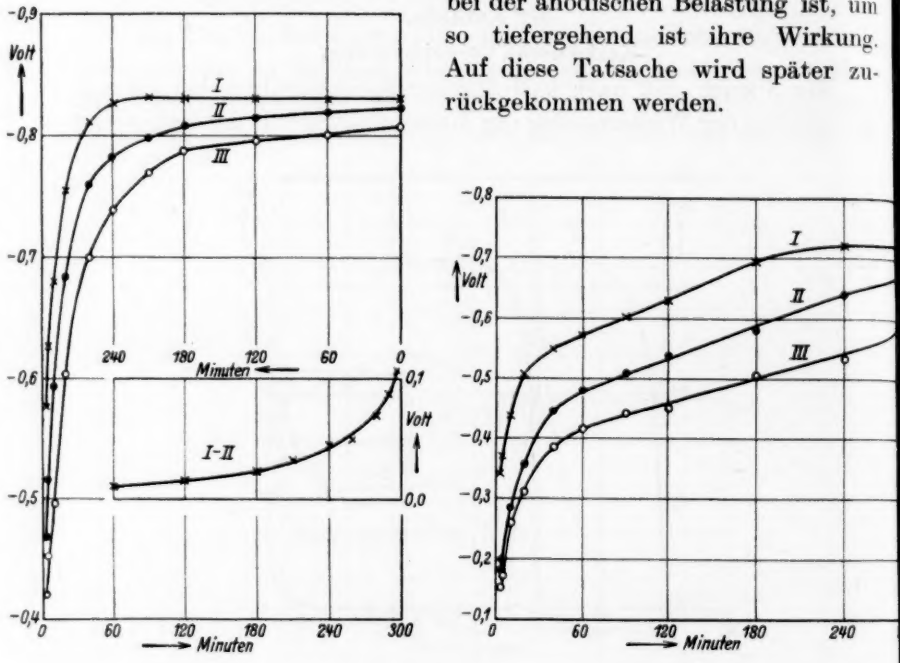

Fig. 6. Zeitabhängigkeit der Wasserstoffüberspannung am Platin nach anodischer Vorbehandlung. a) Stromdichte: I—III: 0·1 A/cm². Kurve I: Blech ausgeglüht, ohne Vorpolarisation, II: nach einstündiger anodischer Belastung mit 0·1 A/cm², III: desgleichen mit 1·0 A/cm². b) Stromdichte: I—III: 0·01 A/cm². Kurve I: Ohne Vorbehandlung, II: nach einstündiger anodischer Belastung mit 0·01 und III: mit 0·1 A/cm².

Oberflächenveränderung des Platins durch Wechselstromglühung.

Es schien für die nähere Erklärung der bis jetzt vorliegenden Ergebnisse von Interesse, sowohl den zeitlichen Potentialanstieg selbst, als auch seine Beeinflussung durch anodische Vorbehandlung an Blechen mit anderer Oberflächenbeschaffenheit zu verfolgen. Hierzu wurden Platinbleche benutzt, die nach einer 100stündigen Widerstandsglühung bei 1000° C eine gleichmäßige Struktur sehr

kleiner Kristalle zeigten, die nur nach den eingespannten, kälteren Enden zu etwas größer wurden. Es ist nicht ausgeschlossen, daß die bei der Glühung verwendete Stromart (Wechselstrom) besonders geeignet ist, die Rekristallisation zu bewirken, da bekanntlich Wolframdrahtlampen bei Wechselstrombetrieb eine starke Aufrauhung der Drahtoberfläche zeigen, die zu ihrer Zerstörung führen kann.

In Fig. 7 zeigt die gestrichelte Kurve IV zum Vergleich mit I den zeitlichen Potentialverlauf an einem blanken, in der Flamme geglühten Blech bei der gleichen Stromdichte.

Ein Vergleich dieser beiden Kurven (I und IV) zeigt, daß bei gleicher Stromdichte im Anfang für blankes und für rekristallisiertes Platin nach gleichen Zeiten gleiche Überspannungswerte gefunden werden. Dann steigt aber am rekristallisierten Blech die Überspannung langsamer und bis zu einem tieferen konstanten Endwert an.

Der Einfluß der anodischen Vorbehandlung macht sich bei Blechen mit rekristallisierter Oberfläche stärker bemerkbar als bei solchen mit glatter Oberfläche.

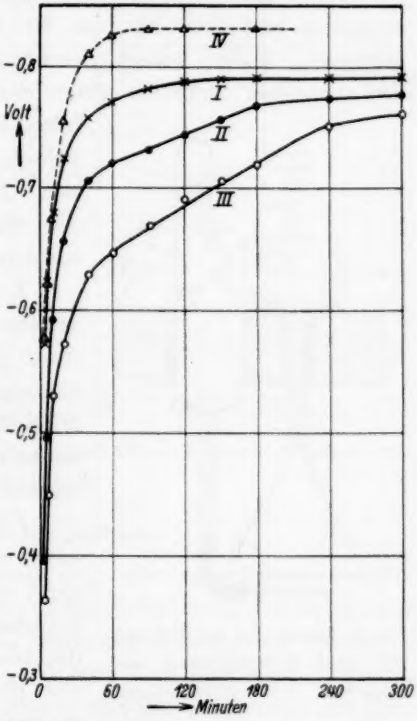

Fig. 7. Spannungs-Zeitkurven an Platin mit rekristallisierter Oberfläche. I: Ohne Vorbehandlung, II: nach einstündiger Vorpolarisation mit 0·1 A/cm², III: desgleichen mit 1·0 A/cm². Stromdichte I bis III: 0·1 A/cm².

Messung der Wasserstoffentwicklung nach Stromöffnung.

Auf Grund der Tatsache, daß alle Beobachter der zeitlichen Überspannungsänderung am Platin einen gegenüber anderen Metallen sehr viel größeren Zeiteffekt festgestellt haben, wurde vermutet, daß dieser vielleicht zum Teil durch Wasserstoffaufnahme in das Metall verursacht wird. Es sollte deshalb versucht werden, durch

Messung der nach Stromöffnung entwickelten Gasmengen bei verschiedenen Kathodenpotentialen einen Zusammenhang zwischen Überspannung und Wasserstoffbeladung des Platins festzustellen. Fig. 8 gibt die hierzu verwendete Apparatur wieder.

Durch kurzes Zusammendrücken der Feder F_2 wurde Hebel H_1 ausgelöst und dann der um 90° versetzte Hebel H_2 zum Anschlag gebracht. Dabei wurde gleichzeitig der Strom unterbrochen und die stromlose Kathode unter den Trichter gebracht. Dieser ging oben in eine Meßkapillare über (1 cm³ Inhalt), die mit einem Hahn verschlossen war. Durch vorsichtiges Saugen konnte die Gasblase in der Kapillare bewegt werden.

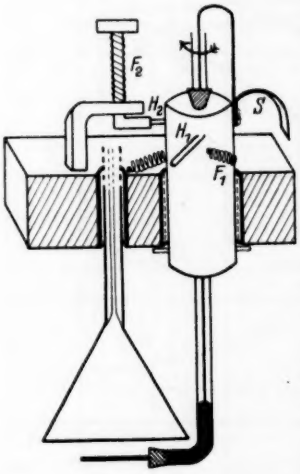

Fig. 8. Anordnung zur Messung der nach Stromöffnung entwickelten Wasserstoffmengen.

Es wurde hier, wie früher bereits erwähnt, das Kathodenpotential konstant gehalten, während die dazu nötige Stromstärke mit der Zeit bis zu einem Mindestwert abfiel, nach dessen Erreichen dann die Wasserstoffmenge gemessen wurde.

Ein Überziehen der Kathodenrückseite war bei diesen Versuchen deshalb nicht angebracht, weil sich an den Überzugsrändern kleine Gasblasen festsetzten, die trotz des starken Ruckes, mit dem der Hebel H_2 zum Anschlag kam, nicht entfernt wurden. Die geringen Wasserstoffmengen, die nach 30 Minuten noch nicht aus dem Metall herausdiffundiert waren, wurden dabei vernachlässigt.

Die Reproduzierbarkeit der erhaltenen Ergebnisse war verhältnismäßig gut. Es traten Schwankungen bis zu 15% der gemessenen Wasserstoffmengen auf, deren Einfluß durch Mitteln aus zehn Versuchen für jede Spannung ausgeschaltet wurde.

Die in Fig. 9 neben den einzelnen Punkten verzeichneten Stromstärken geben die Werte an, die nach längerer Zeit noch zur Erhaltung des betreffenden Potentials nötig waren.

Die nach Stromöffnung entwickelten Wasserstoffmengen nehmen proportional dem Kathodenpotential zu. Für eine Überspannungserhöhung um 0·1 Volt ergibt sich eine Zunahme der Wasserstoff-

menge von 0·005 cm³. Da die Dicke des Bleches 0·01 cm beträgt, und sein Volumen 0·0177 cm³, entspricht diese Menge etwa 30 Volumprozent.

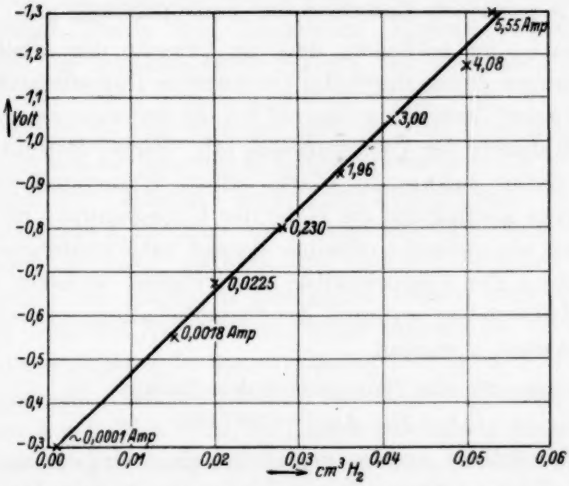

Fig. 9. Abhängigkeit der nach Stromöffnung entwickelten Wasserstoffmengen vom Kathodenpotential.

Deutung der Ergebnisse.

Über die Ursache der Überspannung, wie sie sich beim Beginn der Strombeladung einer Kathode ausbildet, hat man auf Grund der Untersuchungen von Bowden und Rideal[1]), Baars, und Volmer[2]) eine abgeschlossene Vorstellung. Volmer hat bewiesen, daß der erste, lineare Anstieg der Überspannung mit der Zeit durch die Entstehung einer Doppelschicht bedingt ist, und daß der für die Wasserstoffentwicklung geschwindigkeitsbestimmende Vorgang die Neutralisation von H-Ionen ist, also der Übertritt eines Elektrons aus dem Metall zum Ion der Doppelschicht. Dabei ist die Änderung der zur Entladung notwendigen Aktivierungsenergie mit der Überspannung gleich dem halben der Überspannung entsprechenden Energiebetrag:

$$\Delta U = {}^1/_2 F \Delta E, \tag{1}$$

woraus für den Zusammenhang der Überspannung mit der Stromdichte folgt:

$$\Delta E = \frac{2RT}{F} \ln I = b \ln I = 0{\cdot}116 \log I. \tag{2}$$

[1]) Bowden, F. P., Proc. Roy. Soc. London (A) **120** (1928) 59. [2]) Volmer, M., Z. physik. Chem. (A) **150** (1930) 203 und Phys. Z. d. Sowjetunion **4** (1932) 346.

Die Beziehung (2) wird bei der Mehrzahl der Metalle durch die Erfahrung bestätigt, und die vorliegenden Versuche haben ergeben, daß sie mit dem theoretischen Wert für b mit guter Genauigkeit auch für die zeitlichen Endwerte der Überspannung gilt.

Hieraus ist zu schließen, daß die Ursache der Überspannung auch nach langen Zeiten durch die VOLMERsche Doppelschicht gegeben ist und daß seine Theorie also sowohl für die Anfangs- als auch für die zeitlichen Endwerte der Überspannung gilt. Dieser Befund ist weiter ein Beweis dafür, daß der im Platin gelöste Wasserstoff von keinem nennenswerten Einfluß auf die Höhe der Überspannung ist; der zeitliche Anstieg ist vielmehr offenbar darauf zurückzuführen, daß bei der Entladung der Doppelschicht Aktivstellen wirksam sind und daß diese Aktivstellen während der Strombeladung aus irgendeinem Grunde unwirksam werden.

Macht man für die Stromdichte den Ansatz:

$$I = A e^{-(U+\frac{1}{2}EF)/RT}, \tag{3}$$

so kann der zeitliche Anstieg von E bei gleichbleibendem I sowohl durch eine Änderung von A, also etwa durch eine Abnahme der Anzahl der Aktivstellen, als auch von U, also der Aktivierungsenergie der Entladung an den einzelnen Aktivstellen hervorgerufen werden. Eine eingehendere Erörterung der sich hier bietenden Möglichkeiten soll an dieser Stelle nicht erfolgen. Es sei nur erwähnt, daß die an und für sich naheliegende Annahme, daß die Vergiftung der Aktivstellen durch zufällige Verunreinigungen, wie sie im Elektrolyten stets vorhanden sind, verursacht wird, durch die quantitativen Ergebnisse der vorliegenden Versuche als widerlegt gelten kann.

Der Umstand, daß der zeitliche Anstieg der Überspannung am Platin besonders ausgeprägt ist, und sich auch über besonders lange Zeiten zu erstrecken scheint, muß in einer Eigenart dieses Metalles begründet sein, und es liegt nahe, diese Eigenart mit einer anderen zu verknüpfen, nämlich der Tatsache, daß der Wert der Konstanten b der Gleichung (2) in schwefelsaurer Lösung hier zumeist niedriger als zu 0·116 gefunden wurde[1]).

Zur Erklärung dieser Tatsache nimmt VOLMER die Entstehung von Aktivstellen durch Entfernen einer beim Ausglühen entstandenen dünnen Oxydhaut an.

[1]) Unter anderen KANDLER, L. und KNORR, C. A., Z. Elektrochem. 42 (1936) 669.

Eine Oxydschicht wird bei allen Metallen vorhanden sein, doch wird sich eine durch ihre Entfernung verursachte erhöhte Aktivität für die Wasserstoffentwicklung besonders bei den Metallen bemerkbar machen, die auch sonst die Umsetzung des Wasserstoffes beschleunigen, nämlich Platin und Palladium. KNORR und SCHWARTZ[1]) fanden auch für letzteres einen b-Wert, der wesentlich kleiner war als 0·116. An diesen Metallen werden nicht nur die Aktivstellen besonders zahlreich und wirksam sein, es wird auch länger dauern, bis sie unwirksam werden, was in Einklang steht mit der Beobachtung, daß an Platin (für Palladium liegen keine Ergebnisse vor) der zeitliche Anstieg besonders ausgeprägt und langdauernd ist (BAARS).

Es liegt also nahe, anzunehmen, daß der zeitliche Anstieg der Überspannung am Platin in alkalischer Lösung zum Teil auf die Vergiftung derselben Aktivstellen zurückzuführen ist, die sich bei der Wasserstoffentwicklung in saurer Lösung betätigen.

Die Tatsache, daß trotzdem in Kalilauge der richtige Wert der Konstanten b gefunden wird, und auch im Anfang keine Anzeichen ihrer Abweichung nach unten vorhanden sind, ist wahrscheinlich auf die abweichende Natur der Doppelschicht zurückzuführen. In dieser Doppelschicht wird nicht die ganze Belegung aus Wasserstoffionen, sondern zum großen Teil aus K-Ionen bestehen. Das ungleich größere Volumen der K-Ionen muß sie daran verhindern, in ähnlicher Weise mit der Platinoberfläche in Wechselwirkung zu treten, wie das von VOLMER zu Erklärung des niedrigen Wertes von b für Platin in saurer Lösung für Wasserstoffionen angenommen wird.

In diesem Zusammenhang würde sich erklären, daß nach GRANT[2]) der zeitliche Anstieg der kathodischen Überspannung um so langsamer erfolgt, je kleiner die H-Ionenkonzentration des Elektrolyten ist.

Es sollen nun noch einige Ergebnisse näher betrachtet werden:

1. Faßt man die Besetzung der Aktivstellen als eine Sättigung der Platinoberfläche mit Wasserstoff (in irgendwelcher Form) auf, so muß diese um so schneller erfolgen, je größer die Zahl der in der Zeiteinheit an die Kathode gelangenden H-Ionen, je höher also die Stromdichte ist. Der steilere Anstieg der Kurven bei höheren Stromdichten ist also verständlich.

2. Den steileren Anstieg der Überspannung nach kathodischer Vorbehandlung kann man sich folgendermaßen erklären: Nach der

[1]) KNORR, C. A. und SCHWARTZ, E., Z. Elektrochem. **40** (1934) 38.

[2]) GRANT, J., Trans. Faraday Soc. **24** (1928) 225.

Stromöffnung wird der an den Aktivstellen festgehaltene Wasserstoff nur langsam wieder abgegeben. Beim Wiedereinschalten des Stromes ist also noch eine gewisse Anzahl besetzter Stellen vorhanden, so daß die Einstellung des konstanten Endwertes, der im übrigen der gleiche sein muß wie vorher, schneller erfolgt.

3. Durch die anodische Vorbehandlung wird gemäß der Ansicht von VOLMER, daß die Aktivstellen durch Entfernen einer Oxydschicht entstehen, die Zahl der aktiven Bezirke vergrößert, so daß die Überspannung bei tieferen Werten einsetzt und langsamer ansteigt. Außer der Aktivierung findet keine Oberflächenvergrößerung (Aufrauhung) statt, da der gleiche konstante Endwert erreicht wird, wie bei kathodischer Belastung ohne vorherige anodische Behandlung. Bei kleinerer kathodischer Stromdichte muß es länger dauern, bis die Wirkung der anodischen Behandlung aufgehoben ist.

4. Bei der Wechselstromglühung wird durch die Rekristallisation die ganze Oberfläche, und damit auch die Zahl der Aktivstellen vergrößert. Es muß also ein gegenüber blanken Blechen langsamerer Anstieg der Überspannung mit der Zeit erfolgen, und die Endwerte müssen bei gleichen Stromdichten an den kristallisierten Oberflächen tiefer liegen.

5. Die Wasserstoffaufnahme im Platin beträgt bis etwa zum Zehnfachen des Kathodenvolumens. Hieraus folgt, daß der Wasserstoff nicht nur an der Oberfläche haften kann, sondern wahrscheinlich zum Teil in fester Lösung im Innern des Metalles aufgenommen ist. Eine Erklärung für den gefundenen linearen Zusammenhang zwischen Wasserstoffmenge und Potential der Kathode kann zur Zeit noch nicht gegeben werden.

Die elektrochemische Belegung von Metalloberflächen mit einer einatomaren Schicht edlerer Atome.

Von

Otto Erbacher.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie, chemisch-radioaktive Abteilung, Berlin-Dahlem.)

(Eingegangen am 5. 9. 36.)

Es wird eine Erklärung für die schon früher beschriebene Erscheinung gegeben, daß bei der elektrochemischen Abscheidung von edleren Ionen auf Metallen verschiedene Vorgänge auftreten, die zu verschiedenen Abscheidungsergebnissen führen. Die Abscheidungen können auf drei verschiedene Arten erfolgen.

1. Es erfolgt gar kein Austausch der edleren Ionen mit den unedleren Metallatomen, sondern nur eine geringe Adsorption, wenn das unedlere Metall bei Abwesenheit der edleren Ionen von dem Lösungsmittel nicht angegriffen wird.

2. Es tritt ein Austausch von edlerem Ion und unedlerem Metallatom an Ort und Stelle ein. Dies führt zu einer einatomaren Bedeckungsschicht von edleren Atomen.

3. Es erfolgt Abscheidung durch Lokalelemente: das unedle Metall ist an gewissen Stellen Lösungselektrode und an anderen Stellen scheidet sich das edlere Ion in mehr oder minder großer Menge als Metall ab.

Dieser dritte Vorgang findet nicht statt, wenn das edlere Metall in der vorhandenen Flüssigkeit unter den Bedingungen des Versuches (eventuell Luftzutritt) sich wieder auflöst und die Geschwindigkeit dieser Auflösung größer ist als die der kathodischen Abscheidung. In diesem Falle tritt Vorgang 2 ein.

Vor längerer Zeit wurde über die elektrochemische Abscheidung von edleren Ionen auf Metallen unter gewissen Versuchsbedingungen berichtet[1]). Nach mechanischer Bearbeitung der Oberfläche[2]) wurden die Metalle zur Vermeidung von „Löslichkeits-Lokalelementen" vor der Abscheidung mit dem entsprechenden Lösungsmittel vorbehandelt. Dann wurden die Metalle in Lösungen eingetaucht, die neben den abzuscheidenden edleren Ionen, zur Vermeidung eventueller anfänglicher Konzentrationselemente, noch eine gewisse Menge der Ionen des abscheidenden Trägermetalls enthielten. Diese entsprach ungefähr

[1]) Erbacher, O., Z. Elektrochem. **38** (1932) 534. Z. physik. Chem. (A) **163** (1933) 196. [2]) Mit Ausnahme von Blei, das mit einem Stahldreikant abgeschabt wurde, wurden sämtliche Metalle mit Schmirgelpapier behandelt.

der Ionenmenge, die von dem betreffenden Metall in dem Lösungsmittel allein insgesamt ablösbar ist. Hinsichtlich der bei diesen Abscheidungen abgeschiedenen Metallmengen ließen sich zwei Gruppen unterscheiden. Bei den Systemen der einen Gruppe kommt es durch die Auswirkung der gewöhnlichen Lokalelemente zur Abscheidung einer mehr oder minder großen Menge des edleren Ions. Bei den Systemen der anderen Gruppe kann dagegen von einer Auswirkung der Lokalelemente nicht gesprochen werden, denn die dabei maximal abgeschiedene Metallmenge entspricht einer einatomaren Belegung des abgeschiedenen Metalls. Eine derartige Abscheidung ist aber bereits durch einen einfachen Austausch zwischen den Atomen der Metalloberfläche und den gelösten edleren Ionen bedingt[1]).

Vorliegende Arbeit bringt eine Erklärung der Erscheinung[2]), daß die in beiden Gruppen auftretenden Lokalelemente bei der einen Gruppe nicht wirksam sind.

Zunächst sollen den früher behandelten 16 Abscheidungssystemen noch einige neue hinzugefügt werden. Hinsichtlich der Ausführung der Versuche gilt das schon früher Gesagte.

17. Abscheidung von Polonium auf Silber in 0·05 bis 4 norm. Salzsäure bei Gegenwart eines Reduktionsmittels bei 20°.

Diese Systeme wurden von WHITAKER, BJORKSTED und MITCHELL[3]) untersucht. Die Gegenwart des Reduktionsmittels verhindert die Bildung von dunklem Silberperoxyd, in das das Polonium mischkristallartig eingebaut wird[4]). In allen Fällen erfolgt bei genügender Menge von Polonium in Lösung eine elektrochemische Abscheidung von Mengen, die einer Bedeckung der Silberoberfläche mit einer einatomaren Schicht entsprechen.

---

[1]) Auf diesen Vorgang gründet sich die Bestimmung der absoluten Oberfläche von Metallen (ERBACHER, O., Z. physik. Chem. (A) **163** (1933) 215) und der absoluten aktiven Fläche von Edelmetallen (ERBACHER, O., loc. cit., S. 231). [2]) Bei O. ERBACHER (Z. Elektrochem. **38** (1932) 534 und Z. physik. Chem. (A) **163** (1933) 211, Zeile 26 bis S. 214, Zeile 22) war für diese Erscheinung der höhere bzw. niedrigere Wert der EMK der Lokalelemente gegenüber der zur elektrolytischen Abscheidung des edleren Ions erforderlichen Zersetzungsspannung verantwortlich gemacht worden. Daß hiermit die bei den dort behandelten Systemen erhaltenen Werte tatsächlich in Übereinstimmung stehen, ist jedoch nur dem Zufall zuzuschreiben. [3]) WHITAKER, M. D., BJORKSTED, W. und MITCHELL, A. C. G., Physic. Rev. (2) **46** (1934) 629. [4]) ERBACHER, O., Z. physik. Chem. (A) **165** (1933) 423.

18. Abscheidung von Polonium auf Silber in 0·1 norm. Schwefelsäure bei 20°.

Die Untersuchung dieses Systems ist in anderem Zusammenhang bereits veröffentlicht worden[1]). Das Ergebnis der Abscheidung war auch in diesem Falle eine Belegung der Silberoberfläche mit Polonium in einatomarer Schicht.

19. Abscheidung von Wismut auf Platin in 0·1 norm. Salzsäure im Wasserstoffstrom bei 20°.

Auch bei diesem System wurden die schon früher mitgeteilten Arbeitsbedingungen eingehalten[2]). Verwendet wurde Platinblech von Heraeus, das mit Schmirgelpapier Nr. 00000 behandelt wurde. Schon vor der Abscheidung wurde durch die Abscheidungslösung mindestens 45 Minuten lang Wasserstoffgas geleitet.

Ein Einfluß von Löslichkeits-Lokalelementen hat sich bei diesem System nicht gezeigt, denn obwohl das Platinblech bei den Versuchen Nr. 2, 3 und 4 noch vor dem Eintauchen in die Abscheidungslösung zur Vorbehandlung 45 Minuten in 0·1 norm. Salzsäure unter Wasserstoffperlen gedreht wurde, zeigte sich im Abscheidungsergebnis gegenüber den anderen Versuchen kein Unterschied. Es wurde stets praktisch alles Wismut abgeschieden. Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 1 eingetragen.

Tabelle 1. Abscheidung von Wismut auf wasserstoffbeladenem Platin.

Nr.	Abscheidungsdauer in Min.	mg Wismut in Lösung	% Wismut abgeschieden	mg Wismut abgeschieden
1	120	0·0015	97·8	0·00147
2	125	0·0015	99·1	0·00149
3	122	0·0015	99·1	0·00149
4	120	0·0099	99·0	0·0098
5	120	0·0099	98·2	0·00972
6	120	0·099	97·3	0·0963

Gruppierung der Systeme.

In der Tabelle 2 sind die 19 Abscheidungssysteme in zueinandergehörenden Gruppen aufgeführt. Dabei ist die alte Nummernbezeichnung beibehalten worden (Spalte I). Hinsichtlich der in der Tabelle angegebenen Werte ist folgendes zu sagen.

Spalte II enthält die Angabe der einzelnen Abscheidungssysteme. Die einzelnen Lösungsmittel besitzen den gewöhnlichen Gehalt an

[1]) Erbacher, O., loc. cit., S. 422. [2]) Erbacher, O., Z. physik. Chem. (A) 163 (1933) 198.

Luft und damit Sauerstoff, wenn nichts über einen Wasserstoff- bzw. Stickstoffstrom vermerkt ist.

In Spalte III sind die Mengen der Ionen des edleren Metalls angegeben, die in dem Lösungsmittel allein, ohne Anwesenheit des festen unedleren Metalls, bei mehrstündiger Behandlung des Metalls in Lösung gehen. Die Angabe dieser überhaupt lösbaren Menge erfolgt in Milligramm Metall in 1·5 cm³ Lösung; dadurch wird ein einfacher Vergleich mit den Ionenmengen von demselben edleren Metall ermöglicht, die ursprünglich in den einzelnen Lösungen von je 1·5 cm³ (vor Beginn der Abscheidung) tatsächlich gelöst vorlagen und die bei den bereits veröffentlichten[1]) Abscheidungsergebnissen ebenfalls in Milligramm Metall angegeben sind. Die Bestimmung der als Ionen überhaupt lösbaren Menge der einzelnen Metalle in dem allgemeinen Abscheidungsvolumen von 1·5 cm³ geschah auf verschiedene Weise. Die lösbare Menge von *Ag* in 0·1 norm. bzw. 12 %iger *HCl* sowie in 0·1 norm. H_2SO_4 wurde sowohl nach dem Massenwirkungsgesetz wie aus dem gefundenen Eigenpotential berechnet. Auf letzterem Wege allein wurde die lösbare Menge von *Ag* in 0·1 norm. HNO_3 berechnet. Als gelöster *H* wurde die für 0·1 norm. *HCl*, 12 %ige *HCl*, 0·1 norm. *KOH* und 3·5 norm. *KOH* berechnete H^+-Ionenkonzentration eingesetzt. Die lösbare Menge von *Bi* in 0·1 norm. *HCl* bei 20° bzw. 79° und in 12 %iger *HCl* wurde auf kolorimetrischem Wege bestimmt[2]). Es wurde eine Lösung von 2 %iger H_2SO_4 verwendet, in der pro Kubikzentimeter 7·94 γ *Bi* gelöst waren. Von der Lösung wurden zum Vergleich eine Skala von 1 cm³ bis 5 cm³ genommen, dazu 5 cm³ einer konzentrierten Rhodankaliumlösung, und mit 2 %iger H_2SO_4 in gleich großen Reagenzgläsern auf 10 cm³ aufgefüllt. Die Versuchslösungen wurden entsprechend verdünnt.

Auch die Bestimmung der lösbaren Menge von *Pb* in 0·1 norm. und 12 %iger *HCl*, sowie in 0·1 norm. und 3·5 norm. *KOH* erfolgte auf kolorimetrischem Wege. Es wurde ungefähr nach Angaben im Stock-Stähler „Praktikum der quantitativen anorganischen Analyse", S. 115, verfahren. (Gummi arabicumlösung + Natriumsulfidlösung.) Die gelösten Bleimengen konnten nach Ausarbeiten des Verfahrens auf etwa 5 % genau bestimmt werden.

Die Bestimmung der lösbaren Menge von *Au* in norm. *HCl* + 0·9 mol. Thioharnstoff, sowie von *Ni* in 12 %iger *HCl* und in 0·1 norm. *HCl*

[1]) Erbacher, O., loc. cit., S. 196ff. [2]) Suomen Kemistitehti [Acta chem. fenn.] (B) **7** (1934) 79; Chem. Zbl. **1934**, II, 643.

bei 79° geschah durch Zurückwägen der Metallbleche nach mehrstündigem Drehen in dem Lösungsmittel.

Die Spalten IV und V geben an, als welche Ionen und in welchem Verhältnis zueinander die Kationen und Komplexionen der edleren Metalle in den Ausgangslösungen vorliegen. Letztere Verhältniszahlen ergeben sich aus dem Verhältnis der dem Anfangs-Eigenpotential entsprechenden Kationenmenge zu der insgesamt als Ionen gelösten Metallmenge.

Spalte VI gibt das Eigenpotential wieder, das das edlere Metall beim Eintauchen in das in Frage kommende Lösungsmittel zeigt, in dem sich die gleiche Menge von edleren Ionen befindet, wie sie vor der Abscheidung ursprünglich vorliegt.

In Spalte VII sind die Mengen der Ionen des unedleren (Träger-) Metalls angegeben, die in dem Lösungsmittel allein bei mehrstündiger Behandlung des Metalls in Lösung gehen und die bei den Abscheidungen in den Lösungen von Anfang an bereits gelöst vorliegen.

Die Spalten VIII und IX geben die Ionen und das Verhältnis der Kationen/Komplexionen zueinander in den (praktisch gesättigten) Lösungen der unedleren Metalle an (vgl. Spalte IV und V).

Spalte X enthält das Eigenpotential des unedleren Metalls gegenüber dem Lösungsmittel, das bereits die als Ionen überhaupt lösbare Menge des unedlen Metalls gelöst enthält. Der bei System Nr. 7 angegebene Wert stellt das Eigenpotential des Platins in lufthaltiger 0·1 norm. *HCl* dar; bei Gegenwart von Polonium in der Lösung wird das Potential negativer durch den dadurch bewirkten geringen Wasserstoffdruck (vgl. S. 20, Fußnote 3).

Die Bestimmung der Eigenpotentiale Metall/Lösung wurde auf eine schon früher beschriebene Weise durchgeführt. Nur im Falle des Poloniums, sowie des Wasserstoffes in *KOH*, wurden die Werte aus der bekannten Ionenkonzentration berechnet.

Die Spalte XI enthält die den Eigenpotentialen entsprechende EMK der Lokalelemente. Spalte XII bringt die auf dem Metall abgeschiedenen Mengen von edlerem Metall.

Besprechung der Versuchsergebnisse. Die in der Tabelle 2 angegebenen verschiedenen Gruppen von Abscheidungssystemen lassen sich in zwei Hauptgruppen einteilen, je nachdem, ob die in Lösung befindliche Ionenmenge des edleren Metalls größer oder kleiner ist als die Ionenmenge, die von dem edleren Metall selbst unmittelbar in dem betreffenden Lösungsmittel ablösbar ist. Wir wenden uns vorerst der ersten Gruppe zu.

Tabelle 2.

System Nr.	Abscheidung	Edleres Metall: in 1·5 cm³ Lösungsmittel als Ion lösbare Metallmenge	Verhältniszahl des Metall-: Kations	Verhältniszahl des Metall-: Komplexions	Eigenpotential in V
I	II	III	IV	V	VI
12	*Au* auf *Ag* in 0·1 norm. *HCl*	0	Au^{3+} 10^{-10}	$[AuCl_4]^-$ 1	+1
13	*Pt* auf *Ag* in 0·1 norm. *HCl*	0	Pt^{4+} $10^{-?}$ [1])	$[PtCl_6]^{2-}$ 1	+0
14	*Pt* auf *Ag* in 12%iger *HCl*	0	Pt^{4+} $10^{-?}$ [1])	$[PtCl_6]^{2-}$ 1	+0
8	*Po* auf *Au* in 0·1 norm. *HCl*	[2])	Po^{2+} 1	—	+0
17	*Po* auf *Ag* in 0·1 norm. *HCl* + Reduktionsmittel	[2])	Po^{2+} 1	—	+0
9	*Po* auf *Ag* in 0·1 norm. HNO_3	[2])	Po^{2+} 1	—	+0
18	*Po* auf *Ag* in 0·1 norm. H_2SO_4	[2])	Po^{2+} 1	—	+0
7	*Po* auf *Pt* [3]) in 0·1 norm. *HCl*	[2])	Po^{2+} 1	—	+0
10	*Po* auf *H—Pt* in 0·1 norm. *HCl*	[2])	Po^{2+} 1	—	+0
11	*Po* auf *H—Pt* in 12%iger *HCl*	[2])	Po^{2+} 1	—	+0
19	*Bi* auf *H—Pt* in 0·1 norm. *HCl*	0·027 mg	Bi^{3+} 1	—	+0
15	*Bi* auf *Pb* in 0·1 norm. *HCl* im N_2-Strom	0·027 mg	Bi^{3+} 1	—	+0
4	*Bi* auf *H—Pt* in 12%iger *HCl*	0·3 mg	Bi^{3+} 10^{-9} bis 10^{-8}	$[BiCl_4]^-$ und $[BiCl_5]^{2-}$ 1	+0
5	*Pb* auf *H—Pt* in 0·1 norm. *KOH*	0·52 mg	Pb^{2+} 10^{-10}	$[Pb(OH)]^-$ 1	−0
6	*Pb* auf *H—Pt* in 3·5 norm. *KOH*	0·47 mg	Pb^{2+} 10^{-15}	$[Pb(OH)]$ 1	−0
3	*Po* auf *Au* in norm. *HCl* + 0·9 mol. CSN_2H_4	[2])	Po^{2-} $10^{-?}$	Komplexion 1 [4])	−
2	*Bi* auf *Ni* in 12%iger *HCl* im N_2-Strom	0·3 mg	Bi^{3+} 10^{-9} bis 10^{-8}	$[BiCl_4]^-$ und $[BiCl_5]^{2-}$ 1	+0
1	*Bi* auf *Ni* in 0·1 norm. *HCl* bei 79°	0·05 mg	Bi^{3+} 1	—	+0
16	*Bi* auf *Pb* in 12%iger *HCl* im N_2-Strom	0·3 mg	Bi^{3+} 10^{-9} bis 10^{-8}	$[BiCl_4]^-$ und $[BiCl_5]^{2-}$ 1	+0

[1]) Wegen Unkenntnis des Normalpotentials von Platin kann hier kein genauer W… für die Verhältniszahl des Kations angegeben werden. Sie ist jedenfalls ungeheuer kl… Die Konzentration von Pt^{4+}-Ionen in 12%iger *HCl* ist dazu noch 7·6 Zehnerpotenzen … ringer als in 0·1 norm. *HCl*. [2]) Die als Ionen lösbare Menge von Poloniummetall ist nic… bekannt. Sie ist jedoch bei den bei den Abscheidungen vorliegenden Mengen sicherl… nicht erreicht. [3]) Es handelt sich hier um die Abscheidung von Polonium auf Platin, … mit Wasserstoff unter geringem Druck beladen ist. Durch die α-Strahlung des Poloniu… wird dauernd eine Zersetzung des Wassers in Wasserstoff einerseits und in Sauerstoff u… Ozon andererseits bewirkt. Die Wasserstoffbeladung unter geringem Druck kommt n…

Tabelle 2.

Unedleres Metall					
in 1·5 cm³ Lösungsmittel als Ion lösbare Metallmenge	Verhältniszahl des Metall-		Eigenpotential in Volt	EMK in Volt	Abgeschiedene Mengen
	Kationen	Komplexions			
VII	VIII	IX	X	XI	XII
$2{\cdot}5\cdot10^{-7}$ mg	Ag^+ 1	—	+ 0·29	0·80	viel
$2{\cdot}5\cdot10^{-7}$ mg	Ag^+ 1	—	+ 0·29	0·58	„
10^{-9} mg	Ag^+ 1	—	+ 0·08	0·64	„
0	0	0	+ 0·54	0·21	Adsorption
$2{\cdot}5\cdot10^{-7}$ mg	Ag^+ 1	—	+ 0·29	0·46	einatomar
$1{\cdot}0\cdot10^{-4}$ mg	Ag^+ 1	—	+ 0·44	0·31	„
$1{\cdot}1\cdot10^{-4}$ mg	Ag^+ 1	—	+ 0·45	0·30	„
0·12 mg	H^+ 1	—	$+ < 0{\cdot}69$	$> 0{\cdot}69$	„
0·12 mg	H^+ 1	—	− 0·06	0·81	viel
5·2 mg	H^+ 1	—	+ 0·03	0·72	„
0·12 mg	H^+ 1	—	− 0·06	0·22	„
0·20 mg	Pb^{2+} 10^{-1}	$[PbCl_4]^{2-}$ 0·9	− 0·24	0·40	„
5·2 mg	H^+ 1	—	+ 0·03	0·02	einatomar
$1{\cdot}6\cdot10^{-13}$ mg	H^+ 1	—	− 0·75	0·25	„
$3{\cdot}7\cdot10^{-15}$ mg	H^+ 1	—	− 0·85	0·23	„
$3\cdot10^{-1}$ mg	Au^{3+} $10^{-?}$ [5])	$[C_2H_6N_4S_2Au]^+$ 1	+ 0·17	—	„
0·8 mg	Ni^{2+} 1	—	− 0·05	0·06	„
0·5 mg	Ni^{2+} 1	—	− 0·09	0·27	einatomar [6])
0·75 mg	Pb^{2+} 10^{-7}	$[PbCl_4]^{2-}$ 1	− 0·34	0·35	viel

durch zustande, daß der Sauerstoff durch die Bildung von Ozon in Unterschuß gerät nd besonders weiterhin, im Gegensatz zum Wasserstoff, vom Platin mit großer Trägheit ufgenommen wird. [4]) Thioharnstoff verbindet sich mit einer Reihe von Metallsalzen additionellen Verbindungen. Das Metall ist in diesen additionellen Verbindungen Beandteil eines komplexen Ions (Beilstein, 4. Aufl., Bd. III, S. 181). [5]) Die Kationenonzentration ist, nach dem Eigenpotential + 0·17 zu schließen, unwahrscheinlich klein. [6]) Bei den Wismutmengen, die unter den Abscheidungsbedingungen des Systems Nr. 1 0 bis 16 Minuten Vorbehandlung des Nickels in heißer 0·1 norm. *HCl*, 120 Minuten Abheidungsdauer) niedergeschlagen wurden, war eine größere Streuung bemerkenswert.

A. Die gelöste Ionenmenge des edleren Metalls ist größer als die in dem Lösungsmittel von dem edleren Metall direkt ablösbare Ionenmenge.

Ein typisches Beispiel dieser Gruppe ist das bekannte System Eisen/Kupfersulfatlösung. Taucht man Eisen in eine Kupfersulfatlösung, so wird das Eisen durch elektrochemischen Austausch infolge der Wirkung der Lokalelemente von einer dicken Schicht von Kupfer überzogen. Die von Kupfer in Wasser lösbare Ionenmenge ist sehr klein. Die jeweils abgeschiedenen Metallmengen können deshalb nicht mehr zurückgelöst werden.

Zu dieser Gruppe gehören auch die ersten drei Systeme der Tabelle 2, Nr. 12, 13 und 14. Von den Edelmetallen Gold und Platin werden praktisch keine Ionen in Salzsäure abgelöst. Was also von dem als Ionen in Lösung befindlichen Edelmetall auf dem Silber abgeschieden wird, kann auf keinem Fall mehr zurückgelöst werden. Bemerkenswert bei diesen Systemen ist, daß auch die in den Lösungsmitteln als Ionen ablösbare Menge des abscheidenden Metalls Silber sehr gering ist. Sie beträgt in 0·1 norm. *HCl* nur $2{\cdot}5 \cdot 10^{-7}$ mg *Ag*. Trotzdem werden die ursprünglich als Ionen gelösten 6 mg Gold vollständig auf dem Silberblech abgeschieden. Dabei zeigt die Lösung nach der Abscheidung keine Trübung von ausgefallenem *AgCl*. Wägt man nun das *Ag*-Blech vor und nach der Abscheidung, so sieht man, daß das *Ag*-Blech um mehr als dem niedergeschlagenen Gold entspricht, schwerer geworden ist. Wir haben ein geschmirgeltes Silberblech 16×16 mm gewogen und dann in 6 cm³ 0·1 norm. *HCl*, die 0·0248 g Gold als Ionen gelöst enthielten, 17 Stunden gedreht. Das Blech wurde ohne Waschen getrocknet. Die Wägung ergab eine Gewichtszunahme von 0·0410 g. Diese Zunahme erklärt sich durch die elektrochemische Abscheidung des gesamten Goldes, indem die äquivalente Menge von Silber nach folgender Gleichung

$$Au^{3+} + 3\,Cl^- + 3\,Ag = 3\,Ag^+ + 3\,Cl^- + Au$$

und

$$[AuCl_4]^- + H^+ = Au^{3+} + 4\,Cl^- + H^+$$

zunächst in Lösung geht, das dabei ausfallende *AgCl* aber immer zusammen mit dem ausfallenden Gold mitgerissen wird. Das ursprüngliche Gewicht des Bleches muß demnach um die Goldmenge und die äquivalente *Cl*-Menge, also um $0{\cdot}0248 + 0{\cdot}0134 = 0{\cdot}038$ g zunehmen. Die Übereinstimmung mit dem gefundenen Wert 0·041 g dürfte genügen.

Im Falle des Platins lautet die Abscheidungsgleichung:

$$Pt^{4+} + 4\,Cl^- + 4\,Ag = 4\,Ag^+ + 4\,Cl^- + Pt$$

und

$$[PtCl_6]^{2-} + 2\,H^+ = Pt^{4+} + 6\,Cl^- + 2\,H^+.$$

Wir wenden uns jetzt der uns hier mehr interessierenden zweiten Hauptgruppe von Abscheidungssystemen zu.

B. Die gelöste Ionenmenge des edleren Metalls ist kleiner als die in dem Lösungsmittel von dem edleren Metall direkt ablösbare Ionenmenge.

Zu dieser Gruppe gehören alle in der Tabelle 2 angeführten Systeme mit Ausnahme der schon besprochenen Nr. 12, 13 und 14.

Das System Nr. 8 (Abscheidung von Polonium auf Gold in 0·1 norm. *HCl*) nimmt insofern eine Sonderstellung ein, als wegen der praktischen Unlöslichkeit des abscheidenden Metalls ein elektrochemischer Austausch nicht möglich ist, sondern nur eine Adsorption von Po^{2+}-Ionen an dem Gold stattfindet.

Alle anderen Systeme der Gruppe B sind hinsichtlich des Abscheidungsvorganges selbst sowie hinsichtlich der Auswirkung der Abscheidung in zwei Untergruppen einzureihen. Bei der ersten Gruppe werden wie bei der Hauptgruppe A infolge der Auswirkung der Lokalelemente mehr oder minder große Mengen von dem edleren Metall entladen. Bei der zweiten Gruppe kommt es nur zu einem Ersatz der Oberflächenatome des abscheidenden Metalls durch edlere Atome, also zu einer elektrochemischen Abscheidung in einatomarer Schicht.

Betrachten wir nun die einzelnen Systeme hinsichtlich ihrer unterschiedlichen Merkmale und ihrer Gruppenzugehörigkeit.

Bei den Systemen Nr. 17 (*Po* auf *Ag* in 0·1 norm. *HCl*), 9 (*Po* auf *Ag* in 0·1 norm. HNO_3), 18 (*Po* auf *Ag* in 0·1 norm. H_2SO_4), 7 (*Po* auf *Pt* in 0·1 norm. *HCl*), sowie 10 (*Po* auf *H*—*Pt*), 11 (*Po* auf *H*—*Pt* in 12%iger *HCl*), 19 (*Bi* auf *H*—*Pt* in 0·1 norm. *HCl*) und 15 (*Bi* auf *Pb* in 0·1 norm. *HCl* im N_2-Strom) liegt das gesamte gelöste Metall als einfaches Kation vor. Während aber bei den zuletzt genannten vier Systemen das abscheidende Metall Wasserstoff eine größere und Blei eine sehr große Reaktionsfähigkeit besitzen, die die Abscheidung von größeren Mengen edleren Metalls ermöglicht, ist dies bei den zuerst genannten vier Systemen nicht der Fall. Die in der Zeiteinheit austauschfähige Zahl von Metallatomen ist sowohl bei dem an sich edlen Silber wie auch bei dem unter sehr geringem Druck stehenden Wasserstoff verhältnismäßig klein. Die Abscheidung des edleren Metalls erfolgt bei diesen vier Systemen in einatomarer Schicht. Es sei hier beson-

ders darauf hingewiesen, daß zwischen System Nr. 7 und 10 der einzige Unterschied in der Größe des Wasserstoffdruckes besteht, im Abscheidungsergebnis jedoch gehören die beiden Systeme zwei verschiedenen Gruppen an.

Bei den Systemen Nr. 4 (*Bi* auf *H*—*Pt* in 12%iger *HCl*), 5 (*Pb* auf *H*—*Pt* in 0·1 norm. *KOH*), 6 (*Pb* auf *H*—*Pt* in 3·5 norm. *KOH*), 3 (*Po* auf *Au* in norm. *HCl* + 0·9 mol. CSN_2H_4) und 2 (*Bi* auf *Ni* in 12%iger *HCl* im N_2-Strom) haben wir es wieder mit abscheidenden Metallen zu tun, die eine größere Reaktionsfähigkeit besitzen, nämlich Wasserstoff, Gold in salzsaurem Thioharnstoff und Nickel. Hier liegt jedoch das abzuscheidende Kation in ungeheuer geringer Konzentration vor. Praktisch die Gesamtmenge des edleren Metalls liegt in Lösung als Komplex im Anion vor. Nun können die Metalle nur positiv geladen, d. h. in Gestalt positiver Ionen in Lösung gehen[1]) und auch wieder entladen werden. Weiterhin ist bekannt, daß die Nachlieferung der freien Metallionen aus vorhandenen Komplexen öfters mit einer Verzögerung erfolgt[2]), und dies besonders dann, wenn das Metall als Komplex sich im Anion befindet[3]). Letzteres ist bei den genannten Systemen der Fall. Die Abscheidung des edleren Metalls erfolgt bei den genannten fünf Systemen in einatomarer Schicht.

Beim System Nr. 1 (*Bi* auf *Ni* in 0·1 norm. *HCl* bei 79°) besitzt das abscheidende Metall, das Nickel, ebenfalls eine größere Reaktionsfähigkeit und das gesamte edlere Metall liegt als einfaches Kation gelöst vor. Trotzdem erfolgt auch hier meist einatomare Abscheidung. Ein Unterschied gegenüber den Systemen Nr. 10, 11, 19 und 15 liegt darin, daß bei Nr. 1 die Lösung auf 79° erhitzt ist, also die Abscheidung bei ziemlich hoher Temperatur vor sich geht.

Beim letzten System Nr. 16 (*Bi* auf *Pb* in 12%iger *HCl* im N_2-Strom), ist das edlere Metall, wie bei den Systemen Nr. 4 bis 2, praktisch ganz als Komplex im Anion. Trotzdem erfolgt in diesem Falle praktisch vollständige Abscheidung. Allerdings ist die Reaktionsfähigkeit des abscheidenden Metalls Blei viel größer als die derjenigen Metalle wie Wasserstoff und Nickel, bei denen wir bisher von „größerer Reaktionsfähigkeit" gesprochen haben. Die (infolge Verzögerung des Übergangs Ion-Metallatom) langsame elektromotorische Betätigung des

[1]) Nernst, W., Theoretische Chemie, 15. Aufl., Bd. II, S. 852. [2]) Foerster, F., Elektrochemie wässeriger Lösungen, 4. Aufl., S. 356. [3]) Foerster, F., loc. cit., S. 392.

Wasserstoffes und des Nickels sind ja bekannt, ebenso wie die momentane elektrolytische Betätigung des Bleis[1]).

Wenn wir nun zusammenfassend die einzelnen Systemgruppen hinsichtlich ihrer besonderen Merkmale und des Ergebnisses der Abscheidung betrachten, so können wir hinsichtlich der verschiedenen Merkmale zu einem einheitlichen Gesichtspunkt gelangen, von dem aus die zwei verschiedenen Arten der Abscheidung verständlich werden dürften. Dieser Gesichtspunkt betrifft die Geschwindigkeiten, mit denen einerseits die Entladung der edleren Ionen bei der Elektrolyse durch die Lokalelemente, andererseits die Auflösung der edleren Atome vor sich geht.

Wir haben demnach bei allen Abscheidungssystemen, bei denen die gelöste Ionenmenge des edleren Metalls kleiner ist als die in dem Lösungsmittel von dem edleren Metall direkt ablösbare Ionenmenge (Hauptgruppe B), zwei Möglichkeiten vor uns.

1. Die Entladungsgeschwindigkeit der edleren Ionen bei der Elektrolyse durch die Lokalelemente ist größer als die Lösungsgeschwindigkeit der edleren Atome.

Bei dieser ersten Untergruppe erfolgt (wie bei der Hauptgruppe A) die Abscheidung des edleren Metalls durch Elektrolyse infolge Lokalelementwirkung entsprechend dem Vorgang: das unedlere Metall geht als Ion in Lösung und dafür werden edlere Ionen als Metall abgeschieden. Und zwar fließen die durch Auflösung der unedleren Metallatome frei werdenden Ladungen an die Stellen geringerer Ladung (Stellen von bereits abgeschiedenen edleren Atomen) ab und bewerkstelligen dann an diesen Stellen die Entladung der edleren Ionen.

Dieses ist der Fall bei größerer Reaktionsfähigkeit der abscheidenden Metalle, wenn das gesamte gelöste edlere Metall als einfaches Kation vorliegt [System Nr. 10 (*Po* auf *H*—*Pt* in 0·1 norm. *HCl*), 11 (*Po* auf *H*—*Pt* in 12%iger *HCl*), 19 (*Bi* auf *H*—*Pt* in 0·1 norm. *HCl*), 15 (*Bi* auf *Pb* in 0·1 norm. *HCl* im N_2-Strom)]. Es ist auch noch der Fall, wenn zwar fast das gesamte edlere Metall sich in einem komplexen Anion befindet, dafür aber das abscheidende Metall infolge des von ihm erzeugten großen elektrostatischen Zuges eine sehr große Reaktionsfähigkeit mit momentaner elektrolytischer Betätigung besitzt [System Nr. 16 (*Bi* auf *Pb* in 12%iger *HCl* im N_2-Strom)]. In allen diesen Fällen erfolgt eine mehr oder minder große Abscheidung.

[1]) Foerster, F., Elektrochemie wässeriger Lösungen, 4. Aufl. S. 223, 224 und 229, 297.

2. Die Lösungsgeschwindigkeit der edleren Atome ist größer als die Entladungsgeschwindigkeit der edleren Ionen bei der Elektrolyse durch die Lokalelemente.

Bei dieser zweiten Untergruppe erfolgt zwar die Abscheidung des edleren Metalls ebenfalls entsprechend dem Vorgang: das unedlere Metall geht als Ion in Lösung und dafür werden edlere Ionen als Metall abgeschieden. Hier spielt jedoch noch ein zweiter Vorgang eine Rolle: die Auflösung der edleren Metallatome in dem Lösungsmittel. Ein entscheidender Einfluß dieses zweiten Vorganges auf die Abscheidung kann durch verschiedene Umstände zustande kommen.

I. Einmal kann die Entladungsgeschwindigkeit der edleren Ionen dadurch praktisch herabgesetzt sein,

a) daß von dem abscheidenden unedleren Metall in der Zeiteinheit verhältnismäßig wenig Atome als Ionen in Lösung gehen [System Nr. 17 (*Po* auf *Ag* in 0·1 norm. *HCl* + Reduktionsmittel), 9 (*Po* auf *Ag* in 0·1 norm. HNO_3), 18 (*Po* auf *Ag* in 0·1 norm. H_2SO_4), 7 (*Po* auf *Pt* in 0·1 norm. *HCl* bei geringem H_2-Druck)] und dadurch auch nur verhältnismäßig wenig edleren Ionen Gelegenheit zur Entladung geben. Es ist hier durch das langsame Inlösunggehen des unedleren Metalls praktisch keine Anhäufung von Ladungen an gewissen Stellen der Metalloberfläche möglich, die dann an Stellen geringer Ladung abfließen und dadurch eine Lokalelementwirkung erzielen würden. Es kommt deshalb dabei nur zu einem direkten Austausch der unedleren Oberflächenatome mit den edleren Ionen an Ort und Stelle. Diese erste Schicht von edleren Atomen haftet wegen der anders gearteten Bindungskräfte besonders fest an der aus unedleren Atomen bestehenden Metalloberfläche. Sie ist deshalb in sehr geringem Maße der Rücklösung in dem Lösungsmittel unterworfen, während die edleren Metallatome, die etwa durch Lokalelementwirkung bereits auf edleren Atomen niedergeschlagen worden sind, ohne Verzögerung wieder in Lösung gehen können. Bei der schließlich vollständigen Bedeckung der Metalloberfläche mit edleren Atomen wird durch diese Sperrschicht jede durch Lokalelemente bewirkte elektrolytische Abscheidung von edleren Ionen verhindert. Die Entladungsgeschwindigkeit der edleren Ionen kann weiterhin dadurch praktisch herabgesetzt sein,

b) daß bei abscheidenden unedleren Metallen mit größerer Reaktionsfähigkeit die Konzentration der edleren Kationen äußerst gering

ist und nach ihrer Entladung ein entsprechender Ersatz jeweils erst unter Verzögerung aus dem das Metall im Anion enthaltenden Komplex erfolgt [System Nr. 4 (*Bi* auf *H*—*Pt* in 12%iger *HCl*), 5 (*Pb* auf *H*—*Pt* in 0·1 norm. *KOH*), 6 (*Pb* auf *H*—*Pt* in 3·5 norm. *KOH*), 3 (*Po* auf *Au* in norm. *HCl*+0·9 mol. CSN_2H_4), 2 (*Bi* auf *Ni* in 12%iger *HCl* im N_2-Strom)]. Diese Verzögerung in der Nachbildung der edleren Kationen wirkt sich in derselben Weise, wie bei a) bereits erläutert, dahin aus, daß die Oberfläche des unedleren Metalls mit einer einatomaren Sperrschicht von edleren Atomen bedeckt wird.

II. Weiterhin kann die Auflösungsgeschwindigkeit der edleren Atome durch Steigerung der Temperatur der Lösung bei der Abscheidung stark erhöht werden [System Nr. 1 (*Bi* auf *Ni* in 0·1 norm. *HCl* bei 79°)].

Durch alle diese Umstände wird also bewirkt, daß die Lösungsgeschwindigkeit der edleren Atome größer ist als die Entladungsgeschwindigkeit der edleren Ionen bei der Elektrolyse durch die Lokalelemente. Es kommt deshalb in diesen Fällen zu keiner Abscheidung der edleren Ionen infolge Lokalelementwirkung. Wohl aber erfolgt unter diesen Umständen eine Abscheidung der edleren Ionen durch direkten Austausch mit den Oberflächenatomen des unedleren Metalls. Dabei kommt es auf folgende Weise zu einer vollständigen Belegung in einatomarer Schicht.

Bei jedem Abscheidungssystem befinden sich in der Lösung neben den edleren Ionen auch die Ionen des abscheidenden Metalls, und zwar eine annähernd dessen Löslichkeit in dem Lösungsmittel entsprechende Menge. Es besteht somit ein kinetisches Gleichgewicht zwischen den Atomen des kompakten Metalls und dessen Ionen in der Lösung. Es werden also dauernd Atome des Metalls in Lösung gehen und dafür wieder dessen Ionen entladen. Nun befinden sich jedoch auch noch die edleren Ionen in der Lösung, die gegenüber den Ionen des Metalls bevorzugt entladen werden. Auf der anderen Seite aber haben wir oben gesehen, daß die Lösungsgeschwindigkeit der edleren Atome größer ist als die Entladungsgeschwindigkeit der edleren Ionen bei der Elektrolyse durch Lokalelemente. Es wird nun trotzdem dauernd das Vorhandensein einer gewissen Anzahl von edleren Atomen an der Metalloberfläche erzwungen, indem edlere Ionen bevorzugt für die einzelnen in Lösung gehenden Metallatome entladen werden. Zu irgendeiner Häufung von edleren Atomen an der Metalloberfläche kann es jedoch dabei nicht kommen, weil dies durch

die größere Lösungsgeschwindigkeit dauernd verhindert wird. Die Entladung der einzelnen edleren Ionen erfolgt immer nur durch die Auflösung von Atomen des kompakten Metalls oder von einzelnen schon abgeschiedenen edleren Atomen an der Oberfläche.

Die Anzahl der auf der Metalloberfläche vorhandenen edleren Atome hängt (nach Einstellung des Abscheidungsgleichgewichtes) bis zur Erreichung eines gewissen Höchstwertes in der Hauptsache von der gelösten Menge des edleren Metalls ab. Ist die gelöste Menge der edleren Ionen gegenüber den in Lösung gehenden Metallatomen klein, so wird neben vielen Ionen des kompakten Metalls der größte Teil der geringen Menge der edleren Ionen entladen. Mit steigender Menge edlerer Ionen in der Ausgangslösung wird eine immer größere Menge von Ionen des kompakten Metalls entladen. Dadurch wird auch eine stets größer werdende Menge von abgeschiedenen edleren Atomen neben einer abnehmenden Zahl von Atomen des abscheidenden Metalls von der Rücklösung betroffen. Bei weiterer Zunahme der edleren Ionen in der Ausgangslösung wird ihre Menge schließlich so groß, daß wegen ihrer Bevorzugung bei der Entladung für alle in Lösung gehenden Metallatome praktisch ausschließlich edlere Ionen und keine Ionen des kompakten Metalls mehr entladen werden. In diesem Falle ist dann die Maximalbelegung mit edleren Atomen eingetreten. Wird die Menge der edleren Ionen in der Ausgangslösung darüber hinaus noch gesteigert, so nimmt die Menge der abgeschiedenen edleren Atome nicht mehr zu, sie bleibt dauernd konstant. Diese Menge entspricht dann der einatomaren Belegung der Metalloberfläche mit edleren Atomen.

Es konnte schon früher[1]) gezeigt werden, daß eine Gleichung, die vorstehend beschriebenen Abscheidungsvorgang ausdrückt, mit den Versuchsergebnissen in guter Übereinstimmung steht.

[1]) Erbacher, O., Z. physik. Chem. (A) **163** (1933) 219.

Über die Lichtabsorption und Assoziation der Zinn (II)-halogenide in wässeriger Lösung.

Von

Hans Fromherz und **Henry James Walls.**

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 23. 9. 36.)

Zum Abschluß der Untersuchungen über die Lichtabsorption und Assoziation von Schwermetallhalogeniden in wässeriger Lösung wurden die Absorptionskurven der Stannohalogenide in Abhängigkeit von ihrer Konzentration in wässeriger Lösung gemessen und diskutiert, mit folgenden Ergebnissen:

1. Das System der Stannohalogenide ist dem der Bleihalogenide in wässeriger Lösung ähnlich: Mit steigender Halogenionenkonzentration assoziieren die Stannoionen und Halogenionen kontinuierlich zu immer halogenreicheren Metallhalogenokomplexen, bis schließlich einheitliche koordinativ gesättigte Komplexionen von der Form $MeHal_4^{2-}$ vorhanden sind. Die Stabilität dieser Komplexe ist aber nicht so groß, wie bei den Bleihalogeniden.

2. Ein Vergleich der Absorptionsbanden der hydratisierten Metallionen mit den Absorptionsbanden der Metallhalogenkomplexe zeigt, daß die spektrale Lage der Komplexbanden gesetzmäßigerweise von der Lage der Absorptionsbanden der Metallionen und Halogenionen in folgender Weise abhängt: Bei Vereinigung von Halogenionen und 2-wertigen Schwermetallionen zu koordinativ gesättigten Schwermetallhalogenkomplexen ($MeHal_4^{2-}$) bleibt die Reihenfolge in der spektralen Lage der Maxima der ersten Absorptionsbanden erhalten und zwar sowohl bei Variation der Halogenionen als auch bei Variation der Schwermetallionen.

Aus der Metallionenabsorption läßt sich daher die spektrale Lage der Komplexbanden voraussagen.

In dieser abschließenden Arbeit über die Lichtabsorption von Schwermetallhalogeniden im Zusammenhang mit der Frage deren Assoziation zu Komplexionen und der Gesetzmäßigkeiten in der spektralen Lage deren Absorptionsbanden[1]) wurde versucht, in die Gleichgewichte der Zinnhalogenidlösungen durch Absorptionsmessungen Einblick zu bekommen. Potentiometrische Messungen neuerer Zeit von PRYTZ[2]) wiesen darauf hin, daß die Verhältnisse infolge der von der Konzentration abhängigen Koexistenz verschiedener Halogen-

[1]) Frühere Arbeiten wurden wie folgt zitiert: FROMHERZ, H. und MENSCHICK, W., Z. physik. Chem. (B) **3** (1929) 1 mit (I); **7** (1930) 439 mit (II). DIAMOND, H. und FROMHERZ, H., Z. physik. Chem. (B) **9** (1930) 289 mit (III). FROMHERZ, H. und KUN-HOU LIH, Z. physik. Chem. (A) **153** (1931) 321 mit (IV); **167** (1933) 103 mit (V). DOEHLEMANN, E. und FROMHERZ, H., Z. physik. Chem. (A) **171** (1935) 353 mit (VI). [2]) PRYTZ, M., Z. anorg. allg. Chem. **172** (1928) 147.

komplexe außerordentlich kompliziert sind. Da schon die Erfahrung bei der Untersuchung der Cadmium- und Kupferhalogenidkomplexe (vgl. Abhandlung VI) lehrte, daß mit Hilfe von Absorptionsmessungen um so schwerer eindeutige Aussagen zu machen sind, je mehr verschiedenartige und wenig beständige Komplexe nebeneinander in Lösungen vorkommen, so versprach diese Untersuchung keine quantitativen Ergebnisse in dem Ausmaße, wie sie z. B. bei der Untersuchung der Blei- und Quecksilberhalogenide (vgl. Abhandlung IV und V) erhalten wurden.

In der üblichen Weise wurde durch Absorptionsmessungen an Zinn(II)-perchloratlösungen die Eigenabsorption des hydratisierten Stannoions ermittelt (das Perchloration hat keine merkliche Eigenabsorption überhalb 200 mμ) und sodann die Summe der Zinn- und Halogenionenabsorption mit der tatsächlich beobachteten Absorption der Stannohalogenidlösungen verschiedener Konzentration verglichen.

1. Herstellung der Zinnsalze und Lösungen.

$(SnClO_4)_2$: Aus reiner Kupferperchloratlösung (Herstellung, vgl. I, S. 10), wurde durch Zugabe von reinstem granuliertem Zinn (Merck, garantiert rein) in einer CO_2-Atmosphäre das Kupfer verdrängt und die entstandene Zinn(II)-perchloratlösung unter Luftabschluß abpipettiert[1]).

$SnCl_2$: a) Mercks garantiert reines $SnCl_2 \cdot 2\,H_2O$. b) Auflösen von reinstem Zinn (Merck garantiert rein) in reiner konzentrierter Salzsäure.

$SnBr_2$: 80 g Zinn (Merck garantiert rein) wurden in 250 g 40%ige Bromwasserstoffsäure (Merck garantiert rein) einige Tage erhitzt bis zur Beendigung der H_2-Entwicklung. Nach mehrmaligem Umkristallisieren ergaben die Kristalle einen Schmelzpunkt von 230°.

SnJ_2: Umsatz von $SnCl_2$ mit KJ.

K_2SnCl_6: Es wurde reines, mehrmals umkristallisiertes Zinksalz verwendet.

Von KCl, KBr, KJ, HCl, HBr und $HClO_4$ wurden Mercks garantiert reine Reagenzien verwendet. Bei einer Zusammensetzung der Zinnsalzlösungen ist man in hohem Maße von der mehr oder weniger großen Tendenz zu Hydrolyse dieser Lösungen abhängig; es mußte daher im allgemeinen mit einem großen Überschuß der entsprechenden Säure gearbeitet werden. Außerdem wurde zur Vermeidung der Oxydation der Zinn(II)-halogenidlösungen Luftzutritt peinlichst vermieden.

Die Meßmethode entspricht der in früheren Arbeiten angegebenen. Der Extinktionskoeffizient k ist definiert durch das Beer-Lambertsche Gesetz in der Form $J/J_0 = 10^{-kcd}$; c = Konzentration im Mol/Liter; d = Schichtdicke in Zentimeter. Bei den Mischlösungen von Alkalihalogeniden und Säuren einerseits und Schwermetallhalogeniden andererseits, wurde zweckentsprechend zur Bestimmung von k die Molkonzentration des gelösten Schwermetallhalogenids in die obige Formel eingesetzt (vgl. V, S. 329, Anmerkung 1 und VI, S. 355 A).

[1]) Noyes, A. A. und Toabe, K., J. Amer. chem. Soc. **39** (1917) 1539.

2. Die Absorptionskurven der Zinn (II)-halogenide.

Alle Stannohalogenidlösungen weisen in genügend hoher Konzentration oder bei genügend großem Überschuß an Halogenionen Absorptionsbanden auf, die weder den Stannoionen noch den Halogenionen angehören, sondern vielmehr Assoziationsprodukten zuzuordnen sind. Zur Veranschaulichung sind in Fig. 1 die Absorptionskurven des Stannoions (Kurve 4), der Halogenionen (Kurven 2, 3, 8) und die Grenzlagen der Absorption der drei Stannohalogenidlösungen bei starkem Überschuß von Halogenionen (Absorption der koordinativ gesättigten Halogenokomplexe) (Kurven 9, 10, 11) aufgetragen.

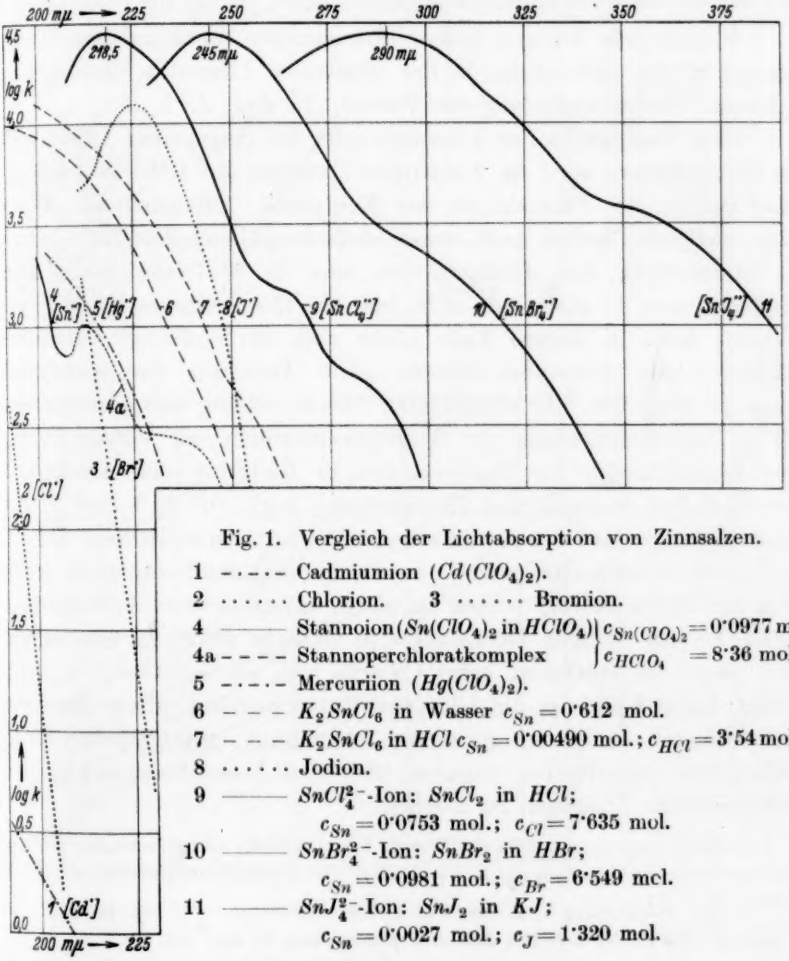

Fig. 1. Vergleich der Lichtabsorption von Zinnsalzen.

1 – · – · – Cadmiumion ($Cd(ClO_4)_2$).
2 · · · · · · Chlorion. 3 · · · · · · Bromion.
4 ——— Stannoion ($Sn(ClO_4)_2$ in $HClO_4$) $c_{Sn(ClO_4)_2} = 0{\cdot}0977$ m. $c_{HClO_4} = 8{\cdot}36$ mol.
4a – – – – Stannoperchloratkomplex
5 – · – · – Mercuriion ($Hg(ClO_4)_2$).
6 – – – K_2SnCl_6 in Wasser $c_{Sn} = 0{\cdot}612$ mol.
7 – – – K_2SnCl_6 in HCl $c_{Sn} = 0{\cdot}00490$ mol.; $c_{HCl} = 3{\cdot}54$ mol.
8 · · · · · · Jodion.
9 ——— $SnCl_4^{--}$-Ion: $SnCl_2$ in HCl; $c_{Sn} = 0{\cdot}0753$ mol.; $c_{Cl} = 7{\cdot}635$ mol.
10 ——— $SnBr_4^{--}$-Ion: $SnBr_2$ in HBr; $c_{Sn} = 0{\cdot}0981$ mol.; $c_{Br} = 6{\cdot}549$ mol.
11 ——— SnJ_4^{--}-Ion: SnJ_2 in KJ; $c_{Sn} = 0{\cdot}0027$ mol.; $c_J = 1{\cdot}320$ mol.

Die Lage der Absorption des Stannoions geht aus der Messung von Zinn(II)-perchloratlösung hervor (Fig. 1, Kurve 4, 4a). Nur der ultraviolette Endanstieg (ausgezogener Teil; Kurve 4) ist der Stannoionenabsorption zuzuordnen. Die beiden Maxima (Kurve 4a) schwanken mit dem zur Vermeidung von Hydrolyse nötigen großen Überschuß an Perchlorsäure und sind vermutlich auf Assoziationsprodukte von Stannoionen und Perchlorationen zurückzuführen; ähnliches wurde bei Quecksilberperchlorat[1]) beobachtet.

Die Lage der Absorption der Halogenionen war aus früheren Arbeiten bekannt[2]).

Die Gefahr einer Vortäuschung der Absorption durch irgendwelche in geringer Menge durch Oxydation entstandenen Stanniverbindungen ist nicht vorhanden, da die Messung an K_2SnCl_6 in wässeriger Lösung und bei einem großen Überschuß an Cl-Ionen eine wesentlich schwächere Absorption ergab (vgl. Fig. 1, Kurven 6 und 7).

Ähnlich wie bei den früher untersuchten Metallhalogenidkomplexen ist die Reihenfolge in der spektralen Lage der Banden von kürzeren Wellen nach längeren Wellen $Cl < Br < J$.

Beim Verdünnen der Lösungen oder bei geringerem Überschuß an Halogenionen wird die Absorption (bezogen auf 1 Mol Sn) schwächer infolge der Dissoziation der Komplexe. Offensichtlich findet aber nicht ein Zerfall nach einem einfachen Gleichgewicht — etwa in Stannoionen und Halogenionen oder in Stannohalogenid und Halogenionen — statt, wie z. B. bei den Quecksilberhalogenidkomplexen; denn in diesem Falle hätte man ein einfaches vertikales Absinken der Absorptionsbanden ohne Änderung der spektralen Lage zu erwarten. Die allmähliche Abschwächung und gleichzeitige Ultraviolettverschiebung der Absorptionsbanden mit Verminderung der Konzentration an Halogenionen in Richtung der Absorption der einfachen Stanno- und Halogenionen (vgl. Fig. 2, 3 und 4) beweist vielmehr, daß wir es hier mit einem kontinuierlichen Übergang der koordinativ gesättigten Stannohalogenidkomplexen (etwa von der Form $SnHal_4^{2-}$) über instabile halogenärmere Zwischenprodukte bis zur völligen Dissoziation in einfache Ionen zu tun haben, und zwar am stärksten beim Chlorid und am schwächsten beim Jodid; beim Jodid ist die Ultraviolettverschiebung mit wachsender Verdünnung nämlich am geringsten ausgeprägt. Infolgedessen ist es unmöglich, quantitative Angaben über den Assiziationsgrad in den verschiedenen Lösungen zu machen.

Deswegen wurden auch in den Fig. 2, 3 und 4 nicht alle gemessenen Kurven mit verschiedener Variation der Konzentration und Konzentrationsverhältnisse von

[1]) Vgl. Abhandlung V, S. 108, Fig. 1, Kurve 1 bis 5. [2]) Vgl. Scheibe, G., Z. physik. Chem. (B) 5 (1929) 355 und Abhandlung II und III.

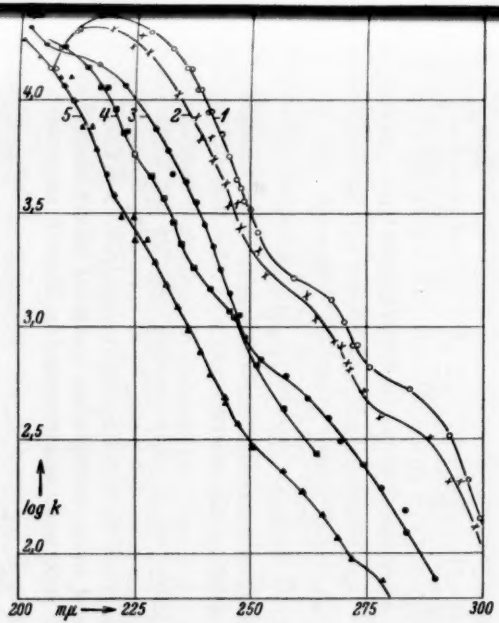

Fig. 2. Absorptionskurven von Zinn(II)-chlorid.

1 ○ $SnCl_2$ in HCl: $c_{Sn} = 0{\cdot}0753$ mol.; $c_{Cl} = 7{\cdot}635$ mol.
2 × $SnCl_2$ in KCl: $c_{Sn} = 0{\cdot}0148$ mol.; $c_{Cl} = 3{\cdot}674$ mol.
3 ● $SnCl_2$ in $KCl + HCl$: $c_{Sn} = 0{\cdot}00214$ mol.; $c_{KCl} = 0{\cdot}735$ mol.; $c_{HC} = 0{\cdot}339$ mol.
4 ■ $SnCl_2$ in HCl: $c_{Sn} = 0{\cdot}00869$ mol.; $c_{Cl} = 1{\cdot}527$ mol.
5 ▲ $SnCl_2$ in HCl: $c_{Sn} = 0{\cdot}0259$ mol.; $c_{Cl} = 0{\cdot}0965$ mol.

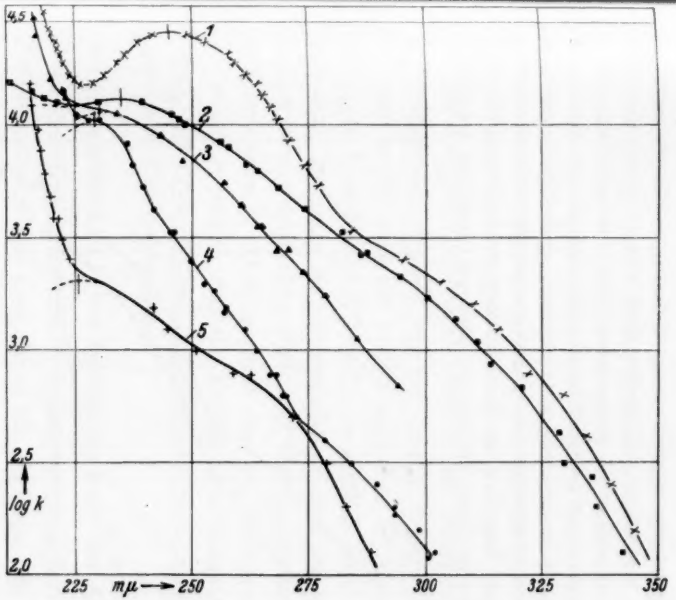

Fig. 3. Absorptionskurven von Zinn(II)-bromid[1]).

1 × $SnBr_2$ in HBr: $c_{Sn} = 0{\cdot}0981$ mol.; $c_{Br} = 6{\cdot}549$ mol.
2 ■ $SnBr_2$ in HBr: $c_{Sn} = 0{\cdot}993$ mol.; $c_{Br} = 3{\cdot}51$ mol.
3 ▲ $SnBr_2$ in HBr: $c_{Sn} = 0{\cdot}0141$ mol.; $c_{Br} = 1{\cdot}377$ mol.
4 ● $SnBr_2$ in HBr: $c_{Sn} = 0{\cdot}080$ mol.; $c_{Br} = 0{\cdot}488$ mol.
5 + $SnBr_2$ in HBr: $c_{Sn} = 0{\cdot}00008$ mol.; $c_{Br} = 0{\cdot}00175$ mol.

[1]) Die gestrichelten Kurventeile stellen die Absorption dor Zinnhalogenide dar, abzüglich der Absorption des überschüssigen Halogenions.

Zinn und Halogen aufgetragen, sondern nur so viele, wie zur Veranschaulichung der eben geschilderten Verhältnisse erforderlich sind.

Es ergibt sich hierbei auch — wie übrigens nach dem Massenwirkungsgesetz zu erwarten ist —, daß bei genügend großem Überschuß an Halogenionen die Form der Absorptionskurven, und damit die Assoziationsverteilung, ganz unabhängig von der Stannoionenkonzentration ist und allein von der Halogenionenkonzentration abhängt.

In stark verdünnten Lösungen macht sich die Hydrolyse der Zinnsalze in immer stärkerem Maße durch leichte Trübung der Lösungen bemerkbar, am stärksten

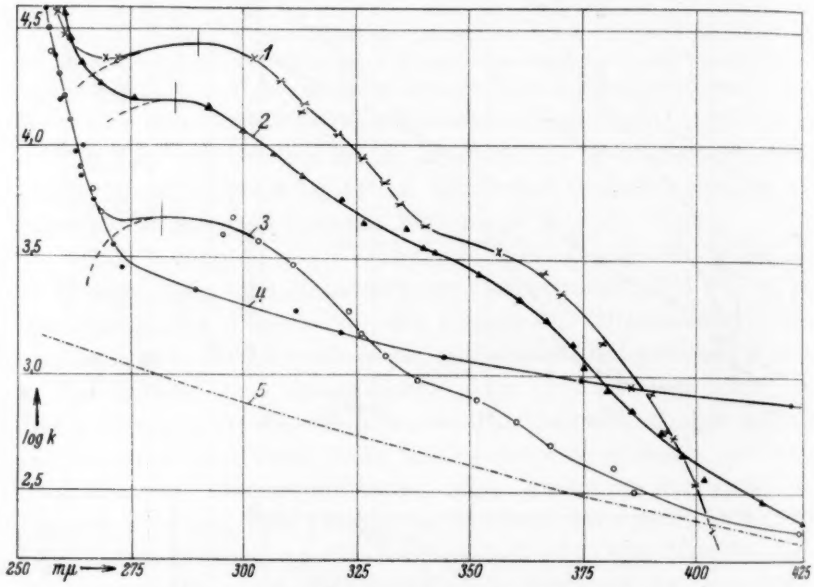

Fig. 4. Absorptionskurven von Zinn(II)-jodid [1]).

1 × SnJ_2 in KJ: $c_{Sn} = 0{\cdot}0175$ mol.; $c_J = 2{\cdot}784$ mol.
2 ▲ SnJ_2 in KJ: $c_{Sn} = 0{\cdot}0027$ mol.; $c_J = 1{\cdot}320$ mol.
3 ○ SnJ_2 in KJ: $c_{Sn} = 0{\cdot}00246$ mol.; $c_J = 0{\cdot}754$ mol.
4 ● SnJ_2 in KJ: $c_{Sn} = 0{\cdot}00101$ mol.; $c_J = 0{\cdot}350$ mol.
5 - · - · - Kurve der RAYLEIGHschen Streustrahlung für trübe Lösungen (Absoluthöhe der Kurve willkürlich).

bei den Jodiden. Dies äußert sich in einem starken Abflachen der Kurven nach längeren Wellen zu, die im wesentlichen durch die RAYLEIGHsche Streustrahlung: $k_s = A \cdot \lambda^{-4}$ bedingt ist, wo A von der Teilchengröße abhängig ist[2]). Zur Veranschaulichung dieser Verhältnisse wurde in Fig. 4 der durch die RAYLEIGHsche Streustrahlung theoretisch zu erwartende Kurvenverlauf in Kurve 5 aufgetragen, der

[1]) Die gestrichelten Kurventeile stellen die Absorption der Zinnhalogenide dar, abzüglich der Absorption des überschüssigen Halogenions. [2]) FROMHERZ, H., Z. physik. Chem. (B) 1 (1928) 324 (Teil IV).

fast vollständig mit dem nach längeren Wellen abfallenden Ast der verdünntesten Stanno-jodidlösung (Kurve 4) übereinstimmt.

Bei den Bromiden und Jodiden wurde zur Veranschaulichung der Absorption der Assoziationsprodukte selbst die Absorption der überschüssigen Halogenionen (Bromionen- und Jodionenabsorption) von der gemessenen Absorptionskurve durch graphische Analyse abgezogen, in der Weise, wie es in früheren Arbeiten (IV und V) auseinandergesetzt wurde (gestrichelte Kurventeile der Fig. 3 und 4).

Ein Vergleich mit dem System der Bleihalogenide[1]) zeigt, daß die Verhältnisse ähnlich wie bei diesem homologen Element liegen; auch dort ergibt sich ein kontinuierlicher Übergang von koordinativ gesättigten Komplexen ($PbHal_4^{2-}$) in großem Überschuß von Halogenionen über instabile Zwischenprodukte zum relativ stabilen $PbHal^+$-Ion und zu den einfachen Pb^{+}- und Halogenionen. Ein Vergleich der Kurvenscharen in Abhängigkeit von der Halogenionenkonzentration läßt jedoch erkennen, daß die Tendenz zur Assoziation und Komplexbildung bei dem System der Bleihalogenide stärker ausgeprägt ist, als bei den Zinnhalogeniden.

3. Gesetzmäßigkeit in der spektralen Lage der Absorptionsbanden.

In einer früheren Arbeit[2]) konnten wir feststellen, daß das bisherige Versuchsmaterial auf eine Regel für die Lage der Absorptionsbanden der Metallhalogenkomplexe hindeutete, die folgendermaßen lautet:

Bei der Vereinigung von 2-wertigen Schwermetallionen mit Halogenionen zu koordinativ gesättigten Schwermetallhalogenkomplexen ($MeHal_4^{2-}$) bleibt die Reihenfolge in der spektralen Lage der Maxima der ersten Absorptionsbanden erhalten, sowohl hinsichtlich der Absorption der Schwermetallionen als auch der Halogenionen.

In den letzten Arbeiten[3]) zeigte sich, daß sich die Systeme von Zink, Cadmium und Quecksilber in diese Regel einordnen ließen. Die Reihenfolge in den Wellenlängen der Absorptionsmaxima der einfachen Anionen ist: $Cl < Br < J$; die Reihenfolge der verschiedenen untersuchten 2-wertigen Kationen ist: $Zn < Cd < Hg < Cu < Pb$. Aus Fig. 1 geht nun hervor, daß die Absorption des Stannoions (Kurve 4) zwischen der Absorption des Quecksilberions (Kurve 5) und des Cadmiumions (Kurve 1) liegt. Infolgedessen wäre nach der obigen Regel vorauszusagen, daß die Absorption der koordinativ gesättigten Zinnhalogenkomplexe zwischen die Absorption der entsprechenden Cad-

[1]) Vgl. Abhandlung IV. [2]) Vgl. Abhandlung IV, S. 372. [3]) Vgl. Abhandlung V und VI, S. 370.

mium- und Quecksilberkomplexe zu liegen kommt; da die Absorption des Stannoions näher bei der des Quecksilberions als bei der des Cadmiumions liegt, ist auch zu erwarten, daß die Absorption der entsprechenden Zinnkomplexe näher bei der der Quecksilberkomplexe zu liegen kommt. Diese Voraussagen werden in der Tat in vollem Maße erfüllt. Unter Berücksichtigung der Daten der Fig. 1 und der Ergebnisse früherer Arbeiten[1]), wurden die Zahlenwerte der Maxima für die einfachen Ionen und die koordinativ gesättigten Komplexionen unten zusammengestellt.

1. Schwermetallkationen:

	Zn^{2+}	Cd^{2+}	Sn^{2+}	Hg^{2+}	Cu^{2+}	Pb^{2+}
λ_{max} in mμ:	$\ll 180$	$\ll 180$	< 180	180	200	208·5

2. Halogenionen:

	Cl^-	Br^-	J^-
λ_{max} in mμ:	181	190	194
		195	226

3. Koordinativ gesättigte Komplexionen ($MeHal_4^{2-}$):

λ_{max} in mμ:	*Zn*	*Cd*	***Sn***	*Hg*	*Cu*	*Pb*
Cl	—	187·5	**218·5**	228·5	250	272
Br	—	215·5	**245**	250	281	304
J	238·5	257	**290**	323	—	263·5

Daß sich die Stannohalogenidkomplexe so zwanglos in die Reihe einordnen, spricht dafür, daß die Zuordnung der betreffenden Banden zu Assoziationsprodukten vom Charakter ähnlich gebauter koordinativ gesättigter Komplexionen ($MeHal_4^{2-}$) wie bei den anderen Metallhalogeniden berechtigt ist.

Die Deutsche Forschungsgemeinschaft (Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft) hat durch Überlassung von Apparaten die Durchführung der Untersuchung ermöglicht, wofür auch an dieser Stelle gedankt sei.

Zum Dank verpflichtet sind wir weiterhin der I. G. Farbenindustrie, Werk Agfa, insbesondere Herrn Professor Dr. J. Eggert, für die entgegenkommende Überlassung wertvollen Plattenmaterials.

Zum Schluß erlaubt sich der eine von uns (H. J. Walls) für die Gewährung einer Vans Dunlop Scholarship, und für ein Stipendium des Deutschen akademischen Austauschdienstes seinen ergebensten Dank auszusprechen.

[1]) Vgl. Abhandlung IV, V und VI.

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität München.

Über Spannungsdissoziationseffekt und flüssige Isolierstoffe.

Von

Karl Hans Reiß.

(Mitteilung aus dem Elektrophysischen Laboratorium des Elektrotechnischen Institutes der Technischen Hochschule München.)

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 16. 9. 36.)

Es wird darauf hingewiesen, daß die große Leitfähigkeitszunahme der flüssigen Isolierstoffe im Bereich großer Feldstärken als Spannungsdissoziationseffekt gedeutet werden kann. Einige quantitative Bestätigungen werden angeführt. Die bisherigen Messungen sind jedoch durch sekundäre Effekte entstellt.

Die neuere Entwicklung der kinetischen Theorie der elektrolytischen Lösungen ermöglicht es, gewisse Vorgänge in flüssigen Isolierstoffen unter neuen Gesichtswinkeln zu betrachten. Bisher war man der Ansicht, daß Stromleitung und Durchschlag dieser Stoffe

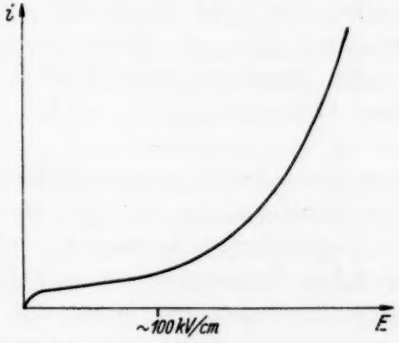

Fig. 1.

Ähnlichkeit mit den betreffenden Vorgängen in dichten Gasen besitzen. Zu dieser Ansicht führten folgende Beobachtungen: Trägt man den Strom J in einer gut gereinigten isolierenden Flüssigkeit, wie Hexan, Toluol, Chlorbenzol, Mineralöl usw. als Funktion der Feldstärke E auf, so erhält man eine Kurve, die der eines vorionisierten Gases äußerlich ähnlich sieht (Fig. 1)[1]: bis zu einer Feld-

[1]) Literaturzusammenstellung siehe NIKURADSE, A., Das flüssige Dielektrikum. Berlin 1934.

stärke größenordnungsmäßig 100 kV/cm beobachtet man mehr oder weniger „gute" Sättigung. Beim Überschreiten dieser allerdings wenig ausgeprägten Grenze beginnt der Strom exponentiell mit der Feldstärke zu steigen. Dieses Gesetz

$$J = J_0 \cdot e^{\text{const } E} \tag{1}$$

ist jedoch nur als Näherung zu betrachten, da die Meßpunkte stark streuen. Hält man ferner die Feldstärke E im Sättigungsgebiet konstant und variiert den Elektrodenabstand δ, so ergibt sich der Strom nach A. NIKURADSE[1]) als praktisch unabhängig von δ. Daraus kann man auf bevorzugte Trägerbildung an den Elektroden schließen. Bei Feldstärken im Gebiet der Exponentialfunktion (Formel 1) beobachtet NIKURADSE[2]) gelegentlich exponentielles Ansteigen des Stromes mit δ ($E = \text{const}$), meist aber weniger steilen Anstieg.

Dieses Verhalten bei hohen Feldstärken scheint jedoch nicht reproduzierbar zu sein. Da zur Zeit der NIKURADSEschen Arbeiten über den Spannungsdissoziationseffekt, insbesondere über seine Theorie noch wenig bekannt war, so wurde zur Deutung der beobachteten Erscheinungen angenommen, daß ein vorhandenes Ion (oder Elektron) bereits bei Feldstärken von rund 100 kV/cm zur Neubildung von Trägern z. B. durch Stoß fähig sei. Einige Deutungsversuche operierten auch mit kalter Elektronenemission durch Erniedrigung der Austrittsarbeit des Elektrodenmetalls infolge Anwesenheit der Flüssigkeit.

Die Nachprüfung dieser Anschauungen mit Elementarversuchen[3]) ergab jedoch keine Anhaltspunkte für ihre Richtigkeit. Es läßt sich vielmehr mit Bestimmtheit behaupten, daß Lawinenmechanismen der erforderlichen Ergiebigkeit bis zu Feldstärken von über 400 kV/cm überhaupt nicht existieren, ferner, daß kalte Elektronenemission bis zu ähnlichen hohen Feldstärken außerordentlich unwahrscheinlich ist. Die bekannten Effekte waren damit erschöpft. Die Gasähnlichkeit hatte sich als äußerlich erwiesen. Es blieb nur die Rückkehr zu elektrolytischen Effekten übrig. Die geringe Reproduzierbarkeit der Stromspannungskurven hatte schon öfter zu dem Verdacht geführt, daß noch Verunreinigungen eine Rolle spielen. Die

[1]) NIKURADSE, A., Arch. Elektrot. **26** (1932) 362. [2]) NIKURADSE, A., Z. Physik **77** (1932) 216. [3]) Diss. des Verfassers: „Versuche zum Stromleitungsmechanismus in Flüssigkeiten niedriger Dielektrizitätskonstante" erscheint in den Ann. Physik. Vgl. REISS, K. H., Naturw. **24** (1936) 317 (Zur Möglichkeit der Stoßionisierung in Flüssigkeiten).

Nichtexistenz der oben angeführten „sauberen" Mechanismen zwingt jedoch dazu, praktisch ausschließlich Verunreinigungen (Wasserhäute, Feuchtigkeit, Staub und auch chemische Beimengungen) als Stromträger anzunehmen, da eine Eigendissoziation der Flüssigkeitsmoleküle ausscheidet. Durch fortgesetzte Reinigung lassen sich tatsächlich die Ströme mehr und mehr verkleinern.

Von diesem Standpunkt aus erscheinen die bisher vorliegenden Versuche durchaus nicht unter theoretisch einfachen Bedingungen vorgenommen zu sein. Denn das Endergebnis jeder elektrolytischen Theorie ist eine Angabe der Leitfähigkeit. Die Messung des Stromes und der Spannung ermöglicht es nun wohl formal eine Leitfähigkeit zu berechnen, doch ist die so berechnete Größe nicht mit der theoretisch definierten identisch, da die Konzentrationen der Verunreinigungen naturgemäß außerordentlich klein sind, so daß das Anlegen des Feldes bereits einen nicht mehr zu vernachlässigenden Eingriff in die Gleichgewichtsverteilung der Ionen und undissoziierten Moleküle darstellt (elektrische Reinigung!). Erfahrungsgemäß nimmt der Strom nach dem Anlegen der Spannung stark ab (oft bis auf $^1/_{10}$ bis $^1/_{100}$ seines Anfangswertes). Gewöhnlich trägt man nun gerade die sogenannten stationären Werte des Stromes auf, bei denen die Störung am weitesten fortgeschritten ist. Aus diesen Gründen ist eine zahlenmäßige Widergabe der Einzelheiten der vorliegenden Messungen durch eine elektrolytische Theorie nicht zu erwarten. Wohl aber kann man eine Übereinstimmung der Größenordnung der Effekte und einen deutlichen Einfluß der physikalischen Eigenschaften der Flüssigkeit insbesondere ihrer Dielektrizitätskonstante verlangen. Es zeigt sich nun, daß man eine solche Übereinstimmung für die Flüssigkeiten Hexan, Toluol, Chlorbenzol und Äther erhält, wenn man 1-1-wertige Ionen annimmt. Für diesen Fall liefert die bekannte Theorie des Spannungsdissoziationseffektes von L. Onsager[1]) für große Feldstärken zwischen der Leitfähigkeit λ und der Feldstärke E folgende Beziehung:

$$\lambda = f(E, T, \varepsilon) \cdot e^{1/kT \cdot \sqrt{e^3 E/2\varepsilon}} \qquad (2)$$

Dabei bedeutet: T die absolute Temperatur, k die Boltzmannsche Konstante, e die Elementarladung, ε die relative Dielektrizitätskonstante und $f(E, T, \varepsilon)$ eine Funktion, deren Änderung gegenüber der e-Funktion nicht ins Gewicht fällt. Das Auftreten der Wurzel im Exponenten bedeutet in den meisten Fällen keinen Widerspruch

[1]) Onsager, L., J. chem. Physics **2** (1934) 599.

mit dem Experiment. Wegen der beträchtlichen Streuung der Meßpunkte erhält man auch beim Auftragen der Leitfähigkeit (oder, was für genügend große Feldstärken dasselbe ist, des Stromes[1]) im log. Maß als Funktion von $\sqrt{E}$ gerade Linien.

In Fig. 2 sind nun in der linken Figur die theoretischen Kurven, wie sie sich aus der Dielektrizitätskonstante der Flüssigkeit nach Formel (2) für Zimmertemperatur berechnen bis auf einen belanglosen Faktor aufgetragen. In der rechten Figur sind in derselben Art, ebenfalls bis auf eine Parallelverschiebung in vertikaler Richtung, einige Meßergebnisse angeführt. Die Messungen für Toluol

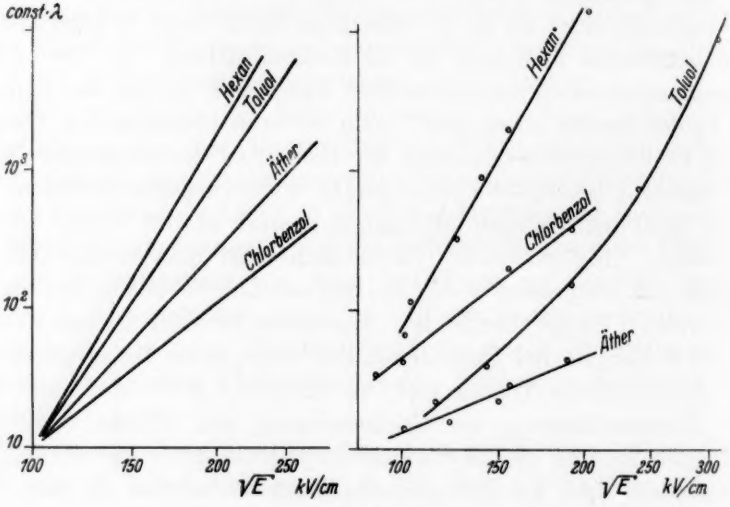

Fig. 2.

und Chlorbenzol sind Angaben von NIKURADSE[2]) entnommen. Bis auf Äther stimmt die Reihenfolge der Flüssigkeiten mit der durch die Dielektrizitätskonstante theoretisch gegebenen überein. Auch die Größe der Neigung ist für Hexan und Chlorbenzol mit der von der Theorie geforderten praktisch identisch. Es muß jedoch bemerkt werden, daß die eingezeichneten Neigungen der Kurven nicht immer beobachtet werden. Besonders drastisch ist dies bei Hexan, wo man wohl meist die in Fig. 2 eingezeichneten steilen Kurven erhält, gelegentlich aber auch wesentlich flachere. Letztere sind zuerst

[1]) Die Sättigungseffekte bleiben hier zunächst unberücksichtigt. [2]) NIKURADSE, A., Ann. Physik **13** (1932) 851.

von A. NIKURADSE[1]) beschrieben worden. Ähnliches gilt für die anderen Flüssigkeiten. Steilere Kurven als von der Theorie gefordert, werden bei diesen Flüssigkeiten nicht beobachtet. Die Abweichungen erklären sich daher wohl am natürlichsten durch Hinzunahme des Sättigungseffektes.

Mit der Annahme 1-1-wertiger Ionen nicht zu deuten sind die Messungen an Nitrobenzol[2]). Die experimentellen Kurven verlaufen zu steil. Auf Grund der bisher vorliegenden Messungen läßt sich jedoch nicht entscheiden, ob ein besonderer Mechanismus vorliegt (z. B. Eigendissoziation der Flüssigkeitsmoleküle), oder ob mehrfach geladene, z. B. kolloidale Ionen dafür verantwortlich sind.

Wenig untersucht wurde bisher die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit bei hohen Feldstärken. NIKURADSE[3]) fand bei Transformatorenöl ein Gesetz

$$J = J_T \cdot e^{\alpha T} \tag{3}$$

bestätigt. In anderen Fällen ergaben Vorversuche geringe Temperaturabhängigkeit. Die ONSAGERsche Theorie [Formel (2)], die nur das Gleichgewicht

$$\text{Ionenpaar} \rightleftarrows \text{Kation} + \text{Anion}$$

betrachtet, ergäbe einen negativen Temperaturkoeffizienten. Nun muß man aber gerade in den Flüssigkeiten großer Zähigkeit, wie Ölen, für den Zerfall der Moleküle in Ionenpaare eine endliche Reaktionsgeschwindigkeit, also die Existenz einer Aktivierungswärme A annehmen. Die Zahl der sekundlich gebildeten Ionenpaare z nähme dann mit

$$z = z_0 \cdot e^{-A/kT} \tag{4}$$

zu. Für kleine Temperaturintervalle läßt sich ein solches Gesetz auch durch eine Funktion

$$z = z_0 \cdot e^{\alpha T} \tag{5}$$

darstellen[1]). In Mineralöl überwiegt offenbar dieser Mechanismus. Dadurch entsteht eine Temperaturabhängigkeit, wie sie von A. NIKURADSE und R. RUSSISCHWILI[4]) beobachtet wurde. Im allgemeinen ist aber wegen Formel (2) eine kompliziertere Abhängigkeit zu erwarten.

Die vorstehenden, nur teilweise quantitativen Überlegungen gestatten keine weittragendere Aussage, als diese, daß die Erklärung der Hochspannungsleitfähigkeit der flüssigen Isolierstoffe als Span-

[1]) NIKURADSE, A., Ann. Physik **13** (1932) 851. [2]) MÖLLER, R., Physik. Z. **32** (1931) 697. [3]) NIKURADSE, A., Arch. Elektrotechn. **22** (1929) 283. [4]) NIKURADSE, A. und RUSSISCHWILI, R., Ann. Physik **8** (1931) 811.

nungsdissoziationseffekt sehr große Wahrscheinlichkeit besitzt. Aus den oben diskutierten Gründen sind die vorliegenden, im Hinblick auf die Gasähnlichkeit unternommenen Versuche unzureichend für eine weitergehende quantitative Prüfung der Theorie. Zu diesem Zwecke müßten in Flüssigkeiten niedrigster Dielektrizitätskonstante unter Zusatz bekannter Elektrolyte Leitfähigkeitsmessungen mit sehr hohen Feldstärken vorgenommen werden. Ein geeignetes Meßgerät dafür dürfte der Kathodenstrahloszillograph[1]) sein.

Herrn Prof. Dr. W. O. Schumann, in dessen Laboratorium die Arbeit ausgeführt wurde, möchte ich für sein Interesse und Unterstützung meinen besten Dank auch an dieser Stelle aussprechen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft bin ich für die Unterstützung der Arbeit mit Geldmitteln und Apparaten zu großem Dank verpflichtet.

[1]) Hüter, W., Ann. Physik **24** (1935) 253.

Einfluß der Vorbehandlung von Metalloberflächen auf die elektrochemische Abscheidung.

Von

Otto Erbacher.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie, chemisch-radioaktive Abteilung, Berlin-Dahlem.)

(Eingegangen am 30. 9. 36.)

Der Einfluß der Vorbehandlung eines Metalls auf die elektrochemische Abscheidung hängt weitgehend von der Natur des vorbehandelten Metalls ab. 1. Nach mechanischer Vorbehandlung treten bei Blei wie auch bei Wismut wirksame Löslichkeits-Lokalelemente auf, die auf der verschiedenen Reaktionsfähigkeit der einzelnen Stellen der Metalloberfläche beruhen. Dies führt zum Austausch der Metallatome mit den Ionen des gleichen Metalls entsprechend vielen Atomschichten. 2. Durch Ätzen der genannten Metalle werden unter bestimmten Bedingungen diese Löslichkeits-Lokalelemente unwirksam gemacht; der Austausch der Atome und Ionen erfolgt dann in einatomarer Schicht. 3. Beim Nickel treten nach dem Schmirgeln (unter bestimmten Bedingungen) keine wirksamen Löslichkeits-Lokalelemente auf. In diesem Fall erfolgt der Austausch der Metallatome mit sogar edleren Ionen (Wismut) nur in einatomarer Schicht. 4. Durch Polieren und insbesondere durch Ätzen werden jedoch beim Nickel infolge teilweiser Passivierung wirksame Löslichkeits-Lokalelemente erzeugt, die dann zur Abscheidung größerer Wismutmengen führen.

Daß die einzelnen Stellen der Oberfläche eines einheitlichen reinen Metalles gegenüber einem Lösungsmittel verschieden reaktionsfähig sein können, darauf hat als erster v. HEVESY[1]) im Falle des Bleies hingewiesen. v. HEVESY zog diesen Schluß aus seinem Befund, daß beim Eintauchen von Blei (aus dem Schmelzfluß kristallisiert) in eine Bleisalzlösung ein durch radioaktive Indikatoren nachweisbarer Austausch von Atomen und Ionen entsprechend einer großen Reihe von Atomschichten stattfindet.

Es ist demnach bei allen Metallen, bei denen die einzelnen Stellen der Oberfläche gegenüber einem gegebenen Lösungsmittel verschieden reaktionsfähig sind, das Bestehen sogenannter Löslichkeits-Lokalelemente gegeben. An den reaktionsfähigsten Stellen erfolgt rasche Auflösung und damit Anhäufung von Elektronen, die sofort an die Stellen geringerer Ladung und Reaktionsfähigkeit ab-

[1]) v. HEVESY, G., Physik. Z. **16** (1915) 52. v. HEVESY, G. und BILTZ, M., Z. physik. Chem. (B) **3** (1929) 271.

fließen und dort zur Entladung von Ionen Anlaß geben. Hierbei können Ionen desselben Metalles[1]) oder auch edlere Ionen[2]) durch die Löslichkeits-Lokalelemente entladen werden.

Im folgenden soll an einigen Metallen gezeigt werden, inwiefern sich eine bestimmte Vorbehandlung der Oberfläche auf eventuelle Löslichkeits-Lokalelemente und damit auf die elektrochemische Abscheidung gleicher bzw. edlerer Ionen auswirkt. Dabei ist eine grundlegende Änderung in der elektrochemischen Abscheidung bei allen Systemen Metall und Lösung seiner eigenen Ionen möglich, bei denen ja eine Abscheidung von größeren Mengen überhaupt nur durch die Wirkung der Löslichkeits-Lokalelemente möglich ist, sowie bei gewissen Systemen Metall und Lösung edlerer Ionen, insofern dabei die gewöhnlichen Lokalelemente nicht wirksam sind[3]). In beiden genannten Fällen können somit durch die Vorbehandlung der Metalle Löslichkeits-Lokalelemente entweder unwirksam gemacht — es erfolgt dann die Abscheidung einer einatomaren Schicht oder neu geschaffen werden — es werden größere Mengen abgeschieden.

Hier sollen nur diejenigen Unterschiede in der Auswirkung der Vorbehandlung betrachtet werden, die sich nach zusätzlich erfolgter Vorbehandlung des Metalles in dem betreffenden Lösungsmittel noch zeigen. Es werden nämlich alle Metalle nach einer bestimmten Vorbehandlung vor der Abscheidung noch eine gewisse Zeit in dem gleichen Lösungsmittel gedreht, in dem später die Abscheidung vor sich geht. Diese Vorbehandlung des Metalles in dem Lösungsmittel kann, wie schon früher berichtet wurde[2]), bereits zur Folge haben, daß die Löslichkeits-Lokalelemente, jedenfalls in ihrer Auswirkung, zum Verschwinden gebracht werden.

Die Vorbehandlung der Metalle, über deren Wirkung auf die elektrochemische Abscheidung hier berichtet wird, bestand darin, daß die Metalle zum Teil

a) fein geschmirgelt (Blei wurde geschabt),
b) grob geschmirgelt,
c) poliert,
d) mit elektrolytischem Niederschlag überzogen und
e) mit heißer etwa 20%iger Salpetersäure geätzt wurden.

---

[1]) v. Hevesy, G., Physik. Z. **16** (1915) 52. v. Hevesy, G. und Biltz, M., Z. physik. Chem. (B) **3** (1929) 271. [2]) Erbacher, O., Z. physik. Chem. (A) **163** (1933) 199. [3]) Erbacher, O., Z. physik. Chem., im Druck.

Bei der nun folgenden Besprechung der einzelnen Metalle wurden die einzelnen Abscheidungssysteme mit den schon früher[1]) benutzten Nummern bezeichnet bzw. weiternumeriert. Es kommen hier nur Systeme in Frage, bei denen die in Lösung befindliche Ionenmenge des abzuscheidenden Metalles nicht größer ist als die von dem Metall direkt in dem betreffenden Lösungsmittel ablösbare Ionenmenge[2]).

I. Wasserstoff(—Platin).

[Nr. 4.] Abscheidung von Wismut auf Platin in 12%iger Salzsäure im Wasserstoffstrom bei 20°.

Bei den bei diesem System ausgeführten Abscheidungen war die Oberfläche des Platins

a) durch 15maliges Behandeln mit stets erneuertem feinen Schmirgelpapier Nr. 00000 blank gemacht,

b) durch 15maliges Behandeln mit stets erneuertem groben Schmirgelpapier Nr. 150 1 G blank gemacht,

c) poliert, wie die Bleche von der Firma W. C. Heraeus G.m.b.H. geliefert werden, und

d) mit einem elektrolytischen Niederschlag von Platin überzogen.

Wie schon früher gezeigt werden konnte[3]), erfolgt beim System Nr. 4 die Abscheidung des edleren Wismuts auf den für Wasserstoff aktiven Stellen des Platins stets in einatomarer Schicht, gleichgültig, welcher der vier genannten Vorbehandlungen das Platin vorher unterzogen wurde. Es gibt demnach keine Unterschiede in der Löslichkeit des an den einzelnen aktiven Metallstellen befindlichen atomaren Wasserstoffes. Es bestehen deshalb auch in keinem Falle beim metallischen Wasserstoff wirksame Löslichkeits-Lokalelemente, gleichgültig auf welche Vorbehandlung die aktiven Stellen zurückzuführen sind.

Anders verhält es sich jedoch bei den im folgenden behandelten Metallen.

II. Blei.

Bei diesem Metall wurden Abscheidungen bei drei verschiedenen Systemen durchgeführt, und zwar wurde beim ersten das edlere Wismut abgeschieden, bei den beiden anderen Blei selbst. Die Besprechung der Ergebnisse erfolgt im Anschluß an die Behandlung der drei Systeme gemeinsam.

[1]) Erbacher, O., Z. physik. Chem. (A) **163** (1933) 199. [2]) Erbacher, O., Z. physik. Chem., im Druck. [3]) Erbacher, O., Z. physik. Chem. (A) **163** (1933) 231.

[Nr. 16.] Abscheidung von Wismut auf Blei in 12%iger Salzsäure im Stickstoffstrom bei 20°.

Das Blei wurde dabei auf zweierlei Weise behandelt, indem es
a) durch Abschaben mit einem Stahldreikant blank gemacht bzw.
e) durch 0·5 Minuten lange Behandlung mit heißer etwa 20%iger Salpetersäure geätzt und darauf gewaschen wurde.

Die Ergebnisse sind in der Tabelle 1 wiedergegeben, wobei die zweite Spalte die Zeit angibt, wie lange das Bleiblech (eintauchende Metallfläche ausgemessen 1·377 cm²) in 12%iger Salzsäure (unter N_2-Strom) zur Vorbehandlung vor dem Eintauchen in die Wismutlösung (1·5 cm³) gedreht wurde, und die dritte Spalte die Bleimenge enthält, die vorher zur Wismutlösung zur Vermeidung eventuell anfangs auftretender Konzentrationselemente zugegeben wurde. Man sieht, daß in jedem Falle praktisch das gesamte Wismut ausgeschieden wurde.

Tabelle 1. Abscheidung von Wismut auf Blei.
(Einer einatomaren Bedeckung würden etwa $5 \cdot 10^{-3}$ mg Wismut entsprechen.)

Nr.	Vorbehandlung des Bleies in Minuten	mg Blei in Lösung	mg Wismut in Lösung	% Wismut abgeschieden	mg Wismut abgeschieden
		a) auf geschabtem Blei:			
1	70	$2 \cdot 10^{-1}$	$7{\cdot}5 \cdot 10^{-2}$	99·3	$7{\cdot}45 \cdot 10^{-2}$
		e) auf geätztem Blei:			
2	120	$4 \cdot 10^{-1}$	$7{\cdot}5 \cdot 10^{-2}$	99·6	$7{\cdot}47 \cdot 10^{-2}$
3	120	$4 \cdot 10^{-1}$	$7{\cdot}5 \cdot 10^{-2}$	99·6	$7{\cdot}47 \cdot 10^{-2}$

Das zweite untersuchte Bleisystem war folgendes.

[Nr. 20.] Abscheidung von Blei auf Blei in 12%iger Salzsäure im Stickstoffstrom bei 20°.

Hier wurde das Blei zur Vorbehandlung ebenfalls
a) durch Abschaben blank gemacht bzw.
e) durch heiße etwa 20%ige HNO_3 geätzt.

a) Abscheidung auf abgeschabtem Blei.

Durch 1·5 cm³ 12%ige Salzsäure, in der 0·60 mg Blei gelöst waren, wurde 45 Minuten reiner Stickstoff durchgeperlt, dann ein frisch geschabtes Bleiblech eingetaucht (eintauchende Metallfläche ausgemessen 1·377 cm²) und unter Gasdurchperlen gedreht. Dabei nimmt die gelöste Bleimenge auf 0·75 mg Blei zu. Nach bestimmter Zeit wurde das radioaktive Bleiisotop Thorium B, in ein paar Tropfen

12%iger *HCl* gelöst, im N_2-Strom zur Lösung zugefügt und das Bleiblech unter N_2-Durchperlen weitergedreht. Schließlich wurde das Blech im Gasstrom aus der Lösung gezogen und die anhaftende Flüssigkeit (0·15%) zur Lösung gerechnet. Die Abscheidungsergebnisse sind in Tabelle 2 unter Nr. 1 bis 4 eingetragen.

e) Abscheidung auf geätztem Blei.

Ein geschabtes Bleiblech wurde 4 Minuten mit heißer etwa 20%iger Salpetersäure behandelt, gewaschen, dann 1 Stunde unter N_2-Strom in 12%iger *HCl* gedreht, dann das Bleiisotop Thorium B hinzugegeben und noch 2 weitere Stunden unter N_2-Durchperlen gedreht, dann unter Gasstrom herausgezogen und nicht gewaschen, sondern die anhaftende Lösung (0·15%) zur Lösung gerechnet. Das Abscheidungsergebnis ist in Tabelle 2 als Nr. 5 enthalten. In 3 Stunden haben sich in 12%iger *HCl* 0·66 mg Blei gelöst.

Tabelle 2. Abscheidung von Blei auf geschabtem bzw. geätztem Blei. (Einer einatomaren Bedeckung würden etwa $5 \cdot 10^{-3}$ mg Blei entsprechen.)

Nr.	Metall in Lösung gedreht in Minuten		Insgesamt gelöste Bleimenge in mg	Indikator abgeschieden in Prozent	Blei abgeschieden in mg
	insgesamt	nach Indikatorzugabe			
1	245	120	0·75	12·26	0·092
2	242	120	0·75	11·10	0·083
3	246	120	0·75	15·90	0·119
4	382	139	0·75	12·92	0·097
5	180	120	0·66	15·03	0·099

Als drittes Bleisystem wurde folgendes untersucht.

[Nr. 21.] Abscheidung von Blei auf Blei in 0·01 norm. Salpetersäure bei 20°.

a) Abscheidung auf abgeschabtem Blei.

Ein Bleiblech wurde mit dem Stahldreikant frisch abgeschabt und in 1·5 cm³ 0·01 norm. HNO_3 gedreht (eintauchende Fläche ausgemessen 1·377 cm²). Nach 1 Stunde wurde das Bleiisotop Thorium B in ein paar Tropfen 0·01 norm. HNO_3 zur Lösung gegeben und das Blech noch 2·1 Stunden weitergedreht und dann unter Abstreichen herausgezogen. Es waren in den insgesamt 3·1 Stunden 0·55 mg Blei in Lösung gegangen. Davon wurden, nach dem Indikator zu schließen, 9·75% auf dem Bleiblech abgeschieden, also 0·0536 mg Blei, das ist rund zehnmal mehr, als einer einatomaren Bedeckung entsprechen würde.

e) Abscheidung auf geätztem Blei.

Die Versuche wurden in gleicher Weise wie unter a) durchgeführt, nur daß das geschabte Bleiblech vor dem Eintauchen in die 0·01 norm. HNO_3 ein paar Minuten in heißer etwa 20%iger Salpetersäure gedreht und gewaschen wurde. Die Versuchsergebnisse sind in der Tabelle 3 wiedergegeben. Da zum Ätzen dicke, nicht stanzbare Bleibleche verwendet werden mußten, wurden die dadurch unvermeidlichen Schwankungen der eintauchenden Oberfläche dadurch beseitigt, daß die abgeschiedenen Bleimengen in Prozenten und Gewicht auf genau 1·377 cm^2 umgerechnet wurden.

Tabelle 3. Abscheidung von Blei auf geätztem Blei.

Nr.	Metall in Lösung gedreht in Minuten		Insgesamt gelöste Bleimenge in mg	Indikator abgeschieden in Prozent	Blei abgeschieden in mg
	insgesamt	nach Indikatorzugabe			
1	30	15	0·27	1·89	0·0052
2	50	30	0·39	1·37	0·0054
3	120	60	0·51	2·42	0·0126
4	120	60	0·51	1·09	0·0056
5	120	60	0·51	2·51	0·0128
6	157	67	0·535	2·48	0·0136
7	172	112	0·54	1·25	0·0068
8	180	120	0·55	0·95	0·0053

Wenn wir nun die Abscheidungsergebnisse der drei Systeme Nr. 16, 20 und 21 betrachten, so ergibt sich folgendes Bild. Aus der Abscheidung großer Mengen von Blei an Blei bei Nr. 20a und 21a geht hervor, daß hier Löslichkeits-Lokalelemente wirksam gewesen sind. Bei der Bleioberfläche können demnach, wie auch v. Hevesy bereits gefunden hat, die einzelnen Stellen verschiedene Reaktionsfähigkeit bzw. Löslichkeit besitzen. Dies ist auch noch der Fall bei Nr. 20e, wo nach dem Ätzen der Bleioberfläche immer noch viel Blei aus der 12%igen *HCl* abgeschieden wird, also die Löslichkeits-Lokalelemente noch wirksam sind. Daß, ebenfalls trotz des Ätzens der Bleioberfläche, bei Nr. 16e das edlere Wismut vollständig abgeschieden wird, war somit selbstverständlich. Bei Nr. 21e dagegen war nach vorausgegangener Ätzung der Bleioberfläche aus der Lösung in 0·01 norm. Salpetersäure nur mehr Blei in einatomarer Schicht[1]) abgeschieden worden.

[1]) Diese Versuchsergebnisse sind in anderem Zusammenhang teilweise bereits veröffentlicht (Erbacher, O., Z. physik. Chem. (A) **166** (1933) 25).

Zur Erklärung dieses Befundes müssen wir zunächst die Frage beantworten, ob durch das Ätzen die reaktionsfähigeren oder die reaktionsträgeren Stellen der Metalloberfläche beseitigt werden. Hierzu vergleichen wir die Löslichkeit der beiden Arten von Oberflächenstellen mit der Löslichkeit desselben elektrochemisch abgeschiedenen Metalles. Erfolgt Abscheidung durch Löslichkeits-Lokalelemente, so werden an den reaktionsfähigeren Stellen Metallatome in großer Menge in Lösung gehen und an reaktionsträgeren Stellen wieder abgeschieden werden. Die in Lösung gehenden reaktionsfähigeren Stellen müssen demnach leichter bzw. rascher löslich und damit auch unedler sein als das elektrochemisch abgeschiedene gleiche Metall. Wir können somit auch bei Systemen Metall und Lösung seiner Ionen, solange das Metall gegenüber dem Lösungsmittel verschiedene reaktionsfähige Stellen besitzt, formal mit der Abscheidung edlerer Ionen an unedlem Metall rechnen[1]). Es wird daher das Metall dann durch die Wirkung der Löslichkeits-Lokalelemente abgeschieden, wenn sich leichter lösliche Metallstellen vorfinden, die genügend rasch von dem vorliegenden Lösungsmittel angegriffen werden, so daß durch die dadurch hervorgerufene Anhäufung von Elektronen, die nach weniger reaktionsfähigen Stellen fließen, die Entladungsgeschwindigkeit der gelösten quasi edleren Ionen bei der Elektrolyse durch Lokalelemente größer ist als die Lösungsgeschwindigkeit der durch Entladung entstandenen Atome. Fehlen jedoch genügend reaktionsfähigere Metallstellen, so tritt keine Wirkung der Löslichkeits-Lokalelemente ein, da dann die Lösungsgeschwindigkeit größer ist als die Entladungsgeschwindigkeit, es kommt dann nur zu einem Austausch der Oberflächenatome mit quasi edleren Ionen.

Wie aus der Abscheidung der großen Bleimengen bei Nr. 20a und 21a hervorgeht, sind die reaktionsfähigeren Stellen des geschabten Bleies zum größten Teil sowohl in der 12%igen Salzsäure wie auch noch in der sicher langsamer angreifenden 0·01 norm. Salpetersäure bestimmt viel rascher löslich als das elektrochemisch abgeschiedene Metall. Aus den Abscheidungsergebnissen von Nr. 20e und 21e ersehen wir nun die Wirkung des Ätzens auf die elektrochemische Abscheidung. Das Blei besitzt nach dem Ätzen noch genügend Stellen, die in 12%iger Salzsäure viel löslicher sind als das abgeschiedene Blei, um eine große Menge von Blei elektrolytisch

[1]) Erbacher, O., Z. physik. Chem., im Druck.

durch Lokalelemente abzuscheiden. Auf der anderen Seite sind in der langsam angreifenden 0·01 norm. Salpetersäure nach dem Ätzen derartige gegenüber dem abgeschiedenen Blei genügend leichter bzw. rascher lösliche Stellen nicht mehr vorhanden, es kommt deshalb nur mehr zu einer einatomaren Abscheidung infolge Austausch an der Oberfläche. Aus dem prinzipiellen Unterschied bei der Abscheidung geht somit hervor, daß durch das Ätzen des Bleies nicht die gegenüber dem abgeschiedenen Blei reaktionsfähigeren Stellen schlechthin vernichtet werden, wohl aber verschwinden infolge des Ätzens die reaktionsfähigsten Stellen.

Vielleicht handelt es sich dabei um die durch mechanische Vorbehandlung erzeugten Kristallstörstellen, die durch das Ätzen vollständig abgelöst werden, während gerade die allerdings weniger verschieden reaktionsfähigen Stellen im Gefüge der Kristallite freigelegt werden.

III. Wismut.

Beim Wismut wurde nur ein System untersucht. Die Besprechung der Abscheidungsergebnisse bei verschiedener Vorbehandlung der Metalloberfläche erfolgt anschließend an ihre Behandlung gemeinsam.

[Nr. 22.] Abscheidung von Wismut auf Wismut in 12%iger Salzsäure im Stickstoffstrom bei 20°.

Zur Vorbehandlung wurde das Wismut hier

a) durch 15maliges Behandeln mit stets erneuertem Schmirgelpapier Nr. 00000 blank gemacht bzw.

e) durch ein paar Minuten lange Behandlung mit heißer etwa 20%iger Salpetersäure geätzt.

a) Abscheidung auf fein geschmirgeltem Wismut.

Durch 1·5 cm³ 12%ige Salzsäure, in der 0·3 mg Wismut (die maximal in dem Lösungsmittel von dem Metall direkt ablösbare Ionenmenge) gelöst waren, wurde mindestens 40 Minuten lang reiner Stickstoff geperlt, dann ein frisch geschmirgeltes Wismutblech eingetaucht (eintauchende Fläche ausgemessen 1·377 cm²) und unter Gasstrom eine gewisse Zeit gedreht; dann wurde das radioaktive Wismutisotop Thorium C, in ein paar Tropfen 12%iger *HCl* gelöst, unter Gasstrom zur Lösung gegeben und das Blech unter Gasstrom weitergedreht. Schließlich wurde das Blech aus der Lösung gezogen und die anhaftende Lösung (0·15%) zur Lösung gerechnet.

Tabelle 4. Abscheidung von Wismut auf geschmirgeltem Wismut. (Einer einatomaren Bedeckung würden etwa $3 \cdot 10^{-3}$ mg Wismut entsprechen.)

Nr.	Metall in Lösung gedreht in Minuten		Insgesamt gelöste Wismutmenge in mg	Indikator abgeschieden in Prozent	Wismut abgeschieden in mg
	insgesamt	nach Indikatorzugabe			
1	185	123	0·3	5·5	0·017
2	254	123	0·3	8·2	0·025
3	301	120	0·3	3·8	0·011
4	360	120	0·3	4·8	0·014

e) Abscheidung auf geätztem Wismut.

Das frisch geschmirgelte Wismutblech wurde ein paar Minuten lang in heißer etwa 20%iger Salpetersäure gedreht, dann abgewaschen, in 1·5 cm³ 12%iger *HCl*, durch die reiner Stickstoff perlte, getaucht und eine gewisse Zeit unter Gasstrom gedreht. Nach einiger Zeit wurde das in ein paar Tropfen 12%iger *HCl* gelöste Wismutisotop Thorium C zur Lösung gefügt und das Blech unter Gasstrom weitergedreht. Dann wurde das Blech unter Gasstrom abstreifend aus der Lösung gezogen. Auch hier mußten zum Ätzen dicke, nicht stanzbare Wismutbleche verwendet werden, wodurch Schwankungen der eintauchenden Oberfläche auftraten. Die Abscheidungsergebnisse, die in Prozenten und im Gewicht aus diesem Grunde auf genau 1·377 cm² umgerechnet wurden, sind in Tabelle 5 enthalten.

Tabelle 5. Abscheidung von Wismut auf geätztem Wismut.

Nr.	Metall in Lösung gedreht in Minuten		Insgesamt gelöste Wismutmenge in mg	Indikator abgeschieden in Prozent	Wismut abgeschieden in mg
	insgesamt	nach Indikatorzugabe			
1	185	125	0·208	1·30	0·0027
2	188	128	0·209	1·43	0·0030

Aus dem Abscheidungsergebnis von Nr. 22a geht hervor, daß auch beim geschmirgelten Wismut infolge Vorliegens verschiedener reaktionsfähiger Stellen in 12%iger Salzsäure Löslichkeits-Lokalelemente wirksam sind und zur Abscheidung größerer Wismutmengen führen. Sind jedoch (bei Nr. 22e) durch Ätzen die mechanisch erzeugten Kristallstörstellen beseitigt worden, die wir schon beim Blei als die reaktionsfähigsten kennengelernt haben, so kommt es nur mehr zu einer einatomaren Abscheidung infolge Austausches der Ober-

flächenatome. Ist also beim Wismut das Gefüge der Kristallite freigelegt, so gibt es keine Stellen der Metalloberfläche mehr, die in 12%iger Salzsäure gegenüber dem elektrochemisch abgeschiedenen Wismut genügend leichter bzw. rascher löslich sind, um durch den hervorgebrachten elektrostatischen Zug eine Wirkung von Löslichkeits-Lokalelementen zu erzielen.

IV. Nickel.

Bei diesem Metall wurde folgendes System untersucht.

[Nr. 2.] Abscheidung von Wismut auf Nickel in 12%iger Salzsäure im Stickstoffstrom bei 20°.

Dabei erfolgte die Vorbehandlung des Metalles

a) durch 15maliges Behandeln mit stets erneuertem Schmirgelpapier Nr. 00000,

b) durch 15maliges Behandeln mit stets erneuertem Schmirgelpapier Nr. 150 1 G,

c) durch Hochglanzpolieren mit Wiener Kalk, worauf das Metall nicht nur wie gewöhnlich in dem Abscheidungs-Lösungsmittel, nämlich (α) in 12%iger Salzsäure, sondern auch in einer zweiten Versuchsreihe (β) in 25%iger Salzsäure zusätzlich vorbehandelt wurde, schließlich

e) durch Behandlung mit heißer etwa 20%iger Salpetersäure.

Die Abscheidungsergebnisse von Nr. 2a (feingeschmirgelt), Nr. 2b (grob geschmirgelt), sowie Nr. 2c β (poliert und in 25%iger *HCl* vorbehandelt) sind bereits früher veröffentlicht worden[1]). Sie zeigten in allen drei Fällen eine einatomare Bedeckung der Nickeloberfläche mit Wismutatomen.

c) α) Abscheidung auf poliertem Nickel, in 12%iger Salzsäure vorbehandelt.

Das mit Wiener Kalk hochglanzpolierte Nickelblech wurde zur Vorbehandlung eine gewisse Zeit in 12%iger *HCl* gedreht und dann in einer Lösung von 0·3 mg Nickel und einer gewissen Wismutmenge mit Thorium C in 1·5 cm³ 12%iger Salzsäure gedreht, durch die bereits vorher mindestens 45 Minuten und weiterhin reiner Stickstoff perlte. Nach 120 Minuten Abscheidungsdauer wurde das Blech im Gasstrom aus der Lösung genommen und die anhaftende Lösung

[1]) Erbacher, O., Z. physik. Chem. (A) **163** (1933) 201, 221; 227; 228.

(0·15%) zur Lösung gerechnet. Die Abscheidungsergebnisse, in denen auch die verhältnismäßig geringen adsorbierten Wismutmengen noch enthalten sind, sind in Tabelle 6 enthalten.

Die abgeschiedenen Mengen von Wismut in Prozenten und im Gewicht wurden stets auf genau 1·377 cm² eintauchender ausgemessener Metallfläche umgerechnet. Diese war nämlich hier etwas schwankenden Werten unterworfen, da zum Polieren dicke, nicht stanzbare Nickelbleche verwendet werden mußten.

Tabelle 6. Abscheidung von Wismut auf poliertem Nickel (in 12%iger *HCl* vorbehandelt).

Nr.	Vorbehandlung in 12%iger *HCl* in Minuten	Wismut in Lösung in mg	Wismut abgeschieden in Prozent	Wismut abgeschieden in mg
1	48	$2{\cdot}0\cdot10^{-3}$	19·1	$3{\cdot}81\cdot10^{-4}$
2	10	$2{\cdot}0\cdot10^{-3}$	26·0	$5{\cdot}19\cdot10^{-4}$
3	10	$2{\cdot}0\cdot10^{-3}$	28·5	$5{\cdot}70\cdot10^{-4}$
4	10	$9{\cdot}9\cdot10^{-3}$	64·5	$6{\cdot}38\cdot10^{-3}$
5	13	$1{\cdot}5\cdot10^{-2}$	6·48	$9{\cdot}72\cdot10^{-4}$
6	49	$1{\cdot}5\cdot10^{-2}$	96·2	$1{\cdot}44\cdot10^{-2}$
7	45	$1{\cdot}5\cdot10^{-2}$	52·5	$7{\cdot}88\cdot10^{-3}$

Zu den abgeschiedenen Wismutmengen von Tabelle 6 sei bemerkt, daß auf einem polierten Nickelblech bei 1·377 cm² eintauchender Fläche im Mittel nur $7\cdot10^{-4}$ mg Wismut elektrochemisch abgeschieden werden, wenn eine einatomare Belegung der Nickeloberfläche erfolgt[1]). Dies ist jedoch annähernd nur bei den Versuchen Nr. 1, 2, 3 und 5 der Fall, während bei den anderen Versuchen eine viel größere Wismutmenge abgeschieden wurde.

e) Abscheidung auf geätztem Nickel.

Das geschmirgelte Nickelblech wurde auf die in Tabelle 7 angegebene Weise geätzt und dann mit destilliertem Wasser gewaschen. Hierauf wurde das Blech zur Vorbehandlung eine gewisse Zeit in Salzsäure gewisser Konzentration unter Stickstoff-Durchperlen gedreht und schließlich in eine Lösung von 0·3 mg Nickel und einer gewissen Wismutmenge mit seinem Isotop Thorium C in 1·5 cm³ 12%iger Salzsäure gegeben, in die bereits vorher mindestens 30 Minuten lang reiner Stickstoff eingeleitet wurde. Nachdem das Blech 120 Minuten in der Lösung unter Stickstoff-Durchperlen gedreht worden war, wurde es im Gasstrom herausgenommen und die an-

[1]) Erbacher, O., Z. physik. Chem. (A) **163** (1933) 229.

haftende Lösung (0·15%) zur Lösung gerechnet. Die Abscheidungsergebnisse sind in Tabelle 7 enthalten. Da auch zum Ätzen dicke, nicht stanzbare Nickelbleche verwendet werden mußten, war auch hier die eintauchende Oberfläche gewissen Schwankungen unterworfen. Aus diesem Grunde wurden die abgeschiedenen Wismutmengen, insofern sie irgendwie einer einatomaren Belegung des Nickelbleches nahe kamen, sowie auch die entsprechenden Prozentmengen stets auf genau 1·377 cm² eintauchende Fläche umgerechnet.

Tabelle 7. Abscheidung von Wismut auf geätztem Nickel.
(Einer einatomaren Bedeckung würden vermutlich etwa $4 \cdot 10^{-3}$ mg Wismut entsprechen.)

Nr.	Geätzt in Säure, Zeit	Vorbehandlung in Säure, Min.	Wismut in Lösung in mg	Wismut abgeschieden in Proz.	Wismut abgeschieden in mg
1	konz. HNO_3, kurz	12% HCl, 60	$1{\cdot}5 \cdot 10^{-2}$	90·8	$1{\cdot}36 \cdot 10^{-2}$
2	konz. HNO_3, kurz	25% HCl, 60	$3{\cdot}0 \cdot 10^{-2}$	4·27	$1{\cdot}28 \cdot 10^{-3}$
3	konz. HNO_3, kurz	12% HCl, 60	$3{\cdot}0 \cdot 10^{-2}$	46·0	$1{\cdot}38 \cdot 10^{-2}$
4	konz. HNO_3, kurz	12% HCl, 30	$3{\cdot}0 \cdot 10^{-2}$	95·7	$2{\cdot}87 \cdot 10^{-2}$
5	konz. HNO_3, kurz	12% HCl, 60	$2{\cdot}1 \cdot 10^{-2}$	98·5	$2{\cdot}07 \cdot 10^{-2}$
6	konz. HNO_3, kurz	12% HCl, 60	$2{\cdot}3 \cdot 10^{-2}$	98·3	$2{\cdot}28 \cdot 10^{-2}$
7	20% HNO_3, 4 Min.	12% HCl, 60	$3{\cdot}0 \cdot 10^{-2}$	98·5	$2{\cdot}95 \cdot 10^{-2}$
8	20% HNO_3, 4 Min.	12% HCl, 60	$3{\cdot}0 \cdot 10^{-2}$	98·8	$2{\cdot}96 \cdot 10^{-2}$
9	20% HNO_3, 4 Min.	12% HCl, 10	$1{\cdot}0 \cdot 10^{-1}$	66·3	$6{\cdot}63 \cdot 10^{-2}$
10	20% HNO_3, 4 Min.	12% HCl, 63[1])	$1{\cdot}0 \cdot 10^{-1}$	2·17	$2{\cdot}17 \cdot 10^{-3}$
11	20% HNO_3, 4 Min.	12% HCl, 60[1])	$3{\cdot}0 \cdot 10^{-2}$	5·41	$1{\cdot}62 \cdot 10^{-3}$
12	20% HNO_3, 4 Min.	12% HCl, 60[1])	$1{\cdot}0 \cdot 10^{-1}$	27·0	$2{\cdot}70 \cdot 10^{-2}$
13	20% HNO_3, 4 Min.	12% HCl, 60[1])	$1{\cdot}0 \cdot 10^{-1}$	14·2	$1{\cdot}42 \cdot 10^{-2}$
14	20% HNO_3, 4 Min.	12% HCl, 62[1])	$1{\cdot}0 \cdot 10^{-1}$	26·9	$2{\cdot}69 \cdot 10^{-2}$
15	20% HNO_3, 10 Min.	25% HCl, 60	$1{\cdot}0 \cdot 10^{-2}$	10·8	$1{\cdot}08 \cdot 10^{-3}$
16	20% HNO_3, 5 Min.	25% HCl, 60	$1{\cdot}0 \cdot 10^{-2}$	10·6	$1{\cdot}06 \cdot 10^{-3}$
17	20% HNO_3, 5 Min.	25% HCl, 60	$1{\cdot}0 \cdot 10^{-2}$	95·3	$9{\cdot}53 \cdot 10^{-3}$
18	20% HNO_3, 5 Min.	25% HCl, 66	$3{\cdot}0 \cdot 10^{-2}$	98·7	$2{\cdot}96 \cdot 10^{-2}$
19	20% HNO_3, 2 Min.	25% HCl, 110	$3{\cdot}0 \cdot 10^{-2}$	98·7	$2{\cdot}96 \cdot 10^{-2}$
20	20% HNO_3, 6 Min.	25% HCl, 60	$3{\cdot}0 \cdot 10^{-2}$	97·0	$2{\cdot}91 \cdot 10^{-2}$
21	20% HNO_3, 6 Min.	25% HCl, 30	$3{\cdot}0 \cdot 10^{-2}$	83·5	$2{\cdot}51 \cdot 10^{-2}$
22	20% HNO_3, 4 Min.	25% HCl, 60	$3{\cdot}0 \cdot 10^{-2}$	3·96	$3{\cdot}96 \cdot 10^{-3}$

Aus den abgeschiedenen Wismutmengen von Tabelle 7 ist ersichtlich, daß bei allen Abscheidungen auf den geätzten Nickelblechen

[1]) Das Nickelblech lag nach dem Ätzen und Waschen bei Nr. 10 20 Tage, bei Nr. 11, 12 und 13 21 Tage (über $CaCl_2$), bei Nr. 14 37 Tage trocken, bevor es mit der 12%igen Salzsäure vorbehandelt wurde.

eine größere Wismutmenge abgeschieden wurde mit Ausnahme bei Nr. 2, 10, 11, 15, 16 und 22. Von diesen sechs Fällen erreichte die abgeschiedene Wismutmenge den höchsten Wert bei Nr. 22, nämlich den vierfachen Wert der Menge von $1 \cdot 10^{-3}$ mg Wismut, die auf geschmirgeltem Nickel (bei 1·377 cm² eintauchende Fläche) bei einatomarer Belegung elektrochemisch abgeschieden wird. In den anderen fünf Fällen wurde dagegen nur das ein- bis zweifache dieser Wismutmenge abgeschieden. Letztere Tatsache war deshalb auffällig, weil sich aus dem Austausch zwischen Atomen und Ionen in einatomarer Schicht bei geätztem Blei bzw. Wismut eine mindestens vier- bzw. dreimal größere Oberfläche gegenüber geschmirgelten Metallen ergeben hatte.

Betrachten wir nun zusammenfassend den Einfluß der verschiedenen Vorbehandlung der Nickeloberfläche auf die Abscheidung von Wismut aus 12%iger Salzsäure.

Auf der geschmirgelten Nickeloberfläche (a und b) erfolgt stets die Abscheidung des Wismuts in einatomarer Schicht. Es treten hier somit keine wirksamen Lokalelemente, weder gewöhnliche noch Löslichkeits-Lokalelemente auf.

Anders ist die Sache bei der mit Wiener Kalk hochglanzpolierten Nickeloberfläche (c). Hier hat die Nickeloberfläche durch das Polieren, vielleicht unterstützt durch die dabei auftretende Erwärmung, teilweise den passiven Zustand angenommen, d. h. verschiedene Stellen der Oberfläche besitzen verminderte Auflösungsgeschwindigkeit. Damit ist dann auch die Möglichkeit von wirksamen Löslichkeits-Lokalelementen gegeben. Nun strebt aber das passivierte Nickel, in nicht oxydierende Lösung gebracht, von deren *H*-Ionengehalt unterstützt, freiwillig in den aktiven Zustand zurück[1]). Daraus erklärt sich die Tatsache, daß bei α), also nach der Vorbehandlung mit der Säure von geringerem *H*-Ionengehalt, noch bei einem Teil der Versuche eine größere Wismutmenge abgeschieden worden ist, während bei β), also nach der Vorbehandlung mit der Säure von größerem *H*-Ionengehalt, nur mehr ausschließlich eine Belegung mit Wismutatomen in einatomarer Schicht erfolgte.

In ausgesprochenem Maße nimmt Nickel unter der Wirkung oxydierender Stoffe, wie insbesondere Salpetersäure, den passiven Zustand an[1]). Es ist deshalb erklärlich, daß auf mit Salpetersäure

[1]) Foerster, F., Elektrochemie wässeriger Lösungen. 4. Aufl. S. 229.

geätzten Nickeloberflächen (e), auch nach Vorbehandlung mit 12%iger wie selbst 25%iger Salzsäure, in den meisten Fällen infolge Löslichkeits-Lokalelementwirkung eine größere Menge Wismut abgeschieden wird. In den wenigen Fällen aber, bei denen infolge der Vorbehandlung mit Salzsäure die Löslichkeits-Lokalelemente bereits gar nicht mehr wirksam sind, können einzelne Metallstellen doch noch etwas weniger reaktionsfähig sein als die nicht passiven Stellen, so daß sie mit den Wismutionen praktisch nicht austauschen. Wir erhalten dann eine abgeschiedene Wismutmenge, die geringer ist, als der vollständigen Bedeckung der Metalloberfläche mit Wismutatomen entspricht (Tabelle 7 Nr. 2, 10, 11, 15 und 16).

Wenn wir den Einfluß der Vorbehandlung eines Metalles auf die elektrochemische Abscheidung zusammenfassend betrachten, so sehen wir, daß dieser Einfluß in weitgehendem Maße von der Natur des vorbehandelten Metalles abhängt. So z. B. werden durch ein und dieselbe Vorbehandlung, nämlich durch das Ätzen mit Salpetersäure, die wirksamen Löslichkeits-Lokalelemente, die zur Abscheidung größerer Metallmengen führen, im Falle des Bleies und des Wismuts unter bestimmten Bedingungen vernichtet, im Falle des Nickels dagegen durch teilweise Passivierung erst neu geschaffen.

Die Chemie in flüssigem Schwefeldioxyd.

Von

Gerhart Jander und **Kurt Wickert.**

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 10. 10. 36.)

Flüssiges Schwefeldioxyd ist für anorganische und organische Substanzen ein gutes Lösungsmittel. Die Lösungen leiten den elektrischen Strom, während reines Schwefeldioxyd nur eine außerordentlich geringe Eigenleitfähigkeit besitzt. Die gelösten Substanzen liegen also mehr oder weniger weitgehend dissoziiert vor. Die Chemie der in Schwefeldioxyd gelösten Stoffe wird entwickelt und verglichen mit der Chemie der in Wasser und verflüssigtem Ammoniak gelösten Substanzen. Hierbei werden die Dissoziationsschemen dieser drei Lösungsmittel, welche die geringe Eigenleitfähigkeit veranschaulichen:

$$2\ H_2O \rightleftarrows (OH)^- + (H \cdot H_2O)^+ \rightleftarrows (OH)^- + (H_3O)^+$$
$$2\ NH_3 \rightleftarrows (NH_2)^- + (H \cdot H_3N)^+ \rightleftarrows (NH_2)^- + (NH_4)^+$$
$$2\ SO_2 \rightleftarrows (O \cdot SO_2)^{2-} + (SO)^{2+} \rightleftarrows (SO_3)^{2-} + (SO)^{2+}$$

den Darlegungen und Experimentaluntersuchungen zugrunde gelegt. Da Säuren oder „säurenanaloge" Substanzen solche sind, die in dem betreffenden Lösungsmittel gelöst den positiv geladenen Bestandteil der Lösungsmittelmoleküle abdissoziieren, sind alle, die doppelt positiv geladene *SO*-Gruppe abspaltenden Thionylverbindungen (Thionylchlorid, Thionylbromid, Thionylacetat, der Äthylester der schwefeligen Säure und andere mehr) in flüssigem Schwefeldioxyd, „säurenanaloge" Verbindungen; da Basen oder „basenanaloge" Substanzen solche sind, die in einem Lösungsmittel gelöst die negativ geladenen Bestandteile der Lösungsmittelmoleküle abdissoziieren, sind alle, die doppelt negativ geladene SO_3-Gruppe abspaltenden Sulfite (die Alkalisulfite, das Ammoniumsulfit, die zahlreichen substituierten Ammonium- und Thionyl-Diammonium-Sulfite und andere mehr) in flüssigem Schwefeldioxyd „basenanaloge" Verbindungen. Es wird ein „Sulfitosystem" der Verbindungen entwickelt, die sich in flüssigem Schwefeldioxyd zueinander verhalten wie Säuren, Basen und Salze in Wasser, und es werden zahlreiche, „neutralisationsanaloge" Reaktionen durchgeführt und besprochen von der Art der Reaktion $CsSO_3 + SOCl_2 = CsCl_2 + 2\ SO_2$. Weiterhin wird die neue Stoffklasse der Thionyl-Diammonium-Verbindungen und deren Konstitution und Umsetzungen behandelt. Und schließlich werden einige andere Reaktionstypen in flüssigem Schwefeldioxyd untersucht (Fällungsreaktionen, Solvolysereaktionen, Oxydations-Reduktionsreaktionen).

I. Vorbemerkungen und Problemstellung.

In den letzten Jahrzehnten hat man die Aufmerksamkeit — abgesehen von der Chemie der in Wasser gelösten Stoffe — vielfach auch der Chemie von Stoffen zugewandt, welche in solchen nichtwässerigen Lösungsmitteln aufgelöst sind, die in mancher Hinsicht z. B. bezüglich der Fähigkeit, Dissoziationserscheinungen

hervorzurufen, dem Wasser ähnlich sind. Bei diesen Untersuchungen wurden für die allgemeine Erkenntnis des Verhaltens der Stoffe im gelösten Zustand wichtige Fortschritte erzielt. Erforscht wurde unter anderen die Chemie der Stoffe in verflüssigtem Ammoniak[1]), in wasserfreier Flußsäure[2]), in Hydrazin[3]), in verflüssigtem Schwefelwasserstoff[4]), in Phosgen[5]) und in anderen Lösungsmitteln mehr.

Besonders eingehend wurde das verflüssigte Ammoniak als Lösungsmittel untersucht. Man fand, daß es in allen seinen Eigenschaften dem Wasser noch am ähnlichsten ist. FRANKLIN[6]) gelang die Aufstellung eines Ammonosystems chemischer Stoffe, d. h. er leitete ein System von Verbindungen ab, die sich in verflüssigtem Ammoniak gelöst zueinander verhalten, wie Säuren, Basen und Salze in rein wässeriger Lösung. Er konnte zeigen, daß gewisse Verbindungen, bei denen z. B. die NH_2-Gruppe für die OH-Gruppe, oder die N- bzw. NH-Gruppe für einen Sauerstoff getreten ist, sich in verflüssigtem Ammoniak gelöst analog verhalten, wie die Hydroxy- und Oxyverbindungen in wässeriger Lösung. WALDEN und CENTNERSZWER[7]) zeigten durch eine Reihe grundlegender Untersuchungen, bereits vom Jahre 1899 an, daß auch verflüssigtes Schwefeldioxyd für zahlreiche anorganische und organische Substanzen ein ausgezeichnetes Lösungs- und Ionisierungsmittel ist, sie untersuchten die hier vorliegenden Verhältnisse näher.

Sowohl Wasser wie auch verflüssigtes Ammoniak und Schwefeldioxyd haben eine geringe Eigenleitfähigkeit, deren Vorhandensein durch analoge, schematische Dissoziationsgleichgewichte wiedergegeben werden kann:

$$2\ H_2O \rightleftarrows (H\cdot H_2O)^+ + (OH)^- \quad \rightleftarrows (H_3O)^+ + (OH)^-$$
$$2\ NH_3 \rightleftarrows (H\cdot H_3N)^+ + (NH_2)^- \rightleftarrows (H_4N)^+ + (NH_2)^-$$
$$2\ SO_2 \rightleftarrows (SO)^{2+} + (O\cdot SO_2)^{2-} \rightleftarrows (SO)^{2+} + (SO_3)^{2-}\ ^{8}).$$

Im folgenden wird nun unter anderen die Bestätigung für das die geringe Eigenleitfähigkeit des flüssigen Schwefeldioxyds veranschaulichende Dissoziationsschema erbracht werden. Es wird ferner gezeigt, daß tatsächlich gewisse Verbindungen, in denen eine SO_3-Gruppe für zwei OH-Gruppen, oder in denen die SO-Gruppe für zwei Wasserstoffe eingetreten ist, sich in verflüssigtem Schwefeldioxyd

[1]) Vgl. die zahlreichen Arbeiten besonders von E. C. FRANKLIN, CH. A. KRAUS, G. H. F. CADY u. a. seit 1898 im Amer. chem. J. und im J. Amer. chem. Soc.; ferner RUFF, O., Ber. dtsch. chem. Ges. **39** (1906) 828. ZINTL, E., GOUBEAU, J. und DULLENKOPF, W., Z. physik. Chem. (A) **154** (1931) 1. Zusammenfassender Bericht und Literaturangaben: AUDRIETH, L. F., Z. angew. Ch. **45** (1932) 385. [2]) FREDENHAGEN, K. und CADENBACH, G., Z. physik. Chem. (A) **146** (1930) 245. Z. anorg. allg. Chem. **178** (1929) 289. [3]) WELSH, T. W. B., J. Amer. chem. Soc. **37** (1915) 497, 816. [4]) WILKINSON, I. A., Chem. Rev. **8** (1932) 237. [5]) GERMANN, I., J. Amer. chem. Soc. **47** (1935) 2461. [6]) FRANKLIN, E. C., Amer. chem. J. **47** (1912) 285. J. Amer. chem. Soc. **46** (1924) 2137. [7]) WALDEN, P. und CENTNERSZWER, M., Ber. dtsch. chem. Ges. **32** (1899) 2862. Z. anorg. allg. Chem. **30** (1902) 145. Z. physik. Chem. **42** (1903) 432. CENTNERSZWER, M. und DRUCKER, I., Z. Elektrochem. **29** (1923) 210. [8]) Die Dissoziation des Schwefeldioxyds ist bereits von WALDEN und CENTNERSZWER (loc. cit.) diskutiert worden, sie geben allerdings dem weiteren Zerfall in vierfach positiv geladene Schwefelatome und zwei zweifach negativ geladene Sauerstoffe den Vorzug: $SO_2 = SO^{2+} + O^{2-} = S^{4+} + 2\ O^{2-}$.

gelöst analog verhalten wie die Hydroxy- und Hydroverbindungen in rein wässeriger Lösung. Diejenigen Verbindungen, welche in Schwefeldioxyd gelöst SO_3^{2-}-Ionen abspalten, sind also „basenanaloge" Stoffe, sie übernehmen für das Lösungsmittel Schwefeldioxyd die Rolle der als Basen in der Chemie der wässerigen Lösungen bekannten Substanzen. Diejenigen Verbindungen, welche in Schwefeldioxyd gelöst SO^{2+}-Ionen abspalten, sind also „säureanaloge" Stoffe, sie übernehmen für das Lösungsmittel Schwefeldioxyd die Rolle der als Säuren in der Chemie der wässerigen Lösungen bekannten Substanzen. Mancherlei Umsetzungstypen folgen aus dieser Auffassung für die Chemie in verflüssigtem Schwefeldioxyd z. B. auch der wichtige von „neutralisationsanalogen" Reaktionen.

Die folgende Tabelle 1 bringt nunmehr eine Gegenüberstellung von Verbindungen, welche sich zufolge der eben angedeuteten Gedankengänge in den drei Lösungsmitteln: flüssiges Schwefeldioxyd, flüssiges Ammoniak und Wasser einander entsprechen.

Tabelle 1.

Verbindung im Aquo-System	Korrespondierende Verbindung im Sulfito-System	Entsprechende Verbindung im Ammono-System
$2\,NaOH$	Na_2SO_3	$2\,NaNH_2$
$2\,KOH$	K_2SO_3	$2\,KNH_2$
$2\,RbOH$	Rb_2SO_3	$2\,RbNH_2$
$2\,CsOH$	Cs_2SO_3	$2\,CsNH_2$
$2\,NH_4OH$	$(NH_4)_2SO_3$	
$2\,(CH_3)_4N\cdot OH$	$[(CH_3)_4\cdot N]_2SO_3$	
$2\,HCl$	$O{=}SCl_2$	$2\,NH_4Cl$
$2\,HBr$	$O{=}SBr_2$	$2\,NH_4Br$
$2\,C_2H_5OH$	$O{=}S(OC_2H_5)_2$	$2\,H(NH)C_2H_5$
$2\,CH_3COOH$	$(CH_3COO)_2SO$	$2\,(NH_4)CH_3COO$
$C_6H_5NH_2$	$O{=}S\cdot NC_6H_5$	
$2\,[(C_2H_5)_3NH]OH$	$\{[(C_2H_5)_3\cdot N]_2SO\}SO_3$	
$2\,[(C_2H_5)_2NH_2]OH$	$\{[(C_2H_5)_2\cdot NH]_2SO\}SO_3$	
$2\,(C_5H_5NHOH$	$[(C_5H_5N)_2SO]SO_3$	
$2\,(C_9H_7NH)OH$	$[(C_9H_7N)_2SO]SO_3$	

Im weiteren Verlauf unserer Ausführungen kommen wir noch auf die in der Tabelle 1 angeführten Verbindungen des Sulfitosystems und auf dessen über das Formale hinausgehende, innere Berechtigung eingehender zurück.

Die nachfolgende tabellarische Übersicht 2 enthält nun einige wesentliche physikalisch-chemische Daten der drei Lösungsmittel Ammoniak, Wasser und verflüssigtes Schwefeldioxyd, erlaubt einen Vergleich der Eigenschaften und zeigt, wieweit Ähnlichkeiten z. B. bezüglich der hohen Dielektrizitätskonstanten und der geringen Eigenleitfähigkeit vorhanden sind.

Tabelle 2.

Eigenschaft	Ammoniak (NH_3)	Wasser (H_2O)	Schwefeldioxyd (SO_2)
Molekulargewicht	17	18	64
Spez. Gewicht beim Siedepunkt	0·683 (bei −35°)	0·958	1·46
Molekularvolumen beim Siedepunkt	25	19	44
Schmelzpunkt	−77·7°	0°	−72·7°
Siedepunkt	−33·4°	+100°	−10°
Elektrisches Leitvermögen $\varkappa$ in reziproken Ohm	$5 \cdot 10^{-9}$ (bei −33·4°)	$6 \cdot 10^{-8}$ (bei +25°)	$1 \cdot 10^{-7}$ (bei 0°)
Dielektrizitätskonstante	22 (bei −34°)	81 (bei +18°)	13·8 (bei +14·5°)
Viskosität in $cm^{-1} \cdot sec^{-1}$	0·0027 (−33·4°)	0·0030 (+100°)	0·0039 (bei 0°)
Molekulare Siedepunktserhöhung für 1000 g Lösungsmittel	0·34°	0·51°	1·45°

Aus der Tabelle 2, aus den kurz zuvor angeführten, schematischen Formulierungen für die Dissoziationsgleichungen und aus sonstigen Vergleichungen geht jedoch auch hervor, daß die Lösungsmittel Wasser und Ammoniak untereinander mehr Ähnlichkeit besitzen, als jedes von ihnen mit dem verflüssigten Schwefeldioxyd. Das Schwefeldioxyd hat unter anderen ein nicht unerheblich anderes Molekulargewicht und Molekularvolumen, liefert — was im Hinblick auf die Brönstedsche Säure—Basen-Theorie[1]) von besonderem Interesse ist — keine 1-wertigen, solvatisierten Wasserstoffionen wie Ammoniak und Wasser und überhaupt nicht zwei 1-wertige, sondern vielmehr zwei 2-wertige Dissoziationsprodukte. Besonders diese Tatsache muß auf die Chemie der in verflüssigtem Schwefeldioxyd gelösten Stoffe von großem Einfluß sein und grundlegende Unterschiede bewirken können gegenüber der Chemie der Stoffe, welche in Wasser, Ammoniak oder Flußsäure gelöst sind.

II. Angaben über die Löslichkeit von Stoffen in verflüssigtem Schwefeldioxyd und über das Leitvermögen dieser Lösungen.

Vorerst ist es notwendig, sich mit der Löslichkeit und Leitfähigkeit einiger Stoffe in verflüssigtem Schwefeldioxyd zu beschäftigen, da die Kenntnis dieser Eigenschaften Voraussetzung für ein weiteres Eindringen in die Chemie in verflüssigtem Schwefeldioxyd ist.

Das für die im folgenden zu behandelnden Löslichkeits-, Leitfähigkeits- und Umsetzungsversuche verwendete flüssige Schwefeldioxyd wurde den Stahlflaschen des Handels entnommen, war also bereits weitgehend rein[2]). Es wurde durch konzentrierte Schwefelsäure geleitet, anschließend durch Filtration mittels Asbestwolle von nicht gasförmigen Beimengungen befreit, über Phosphorpentoxyd noch einmal

[1]) Brönstedt, I. N., Ber. dtsch. chem. Ges. **61** (1928) 2049. Z. physik. Chem. (A) **143** (1929) 301; **162** (1932) 128; **169** (1934) 52. [2]) Moser, L., Die Reinherstellung von Gasen. Stuttgart 1920. S. 72.

getrocknet und nach erneuter Entstaubung in einer durch ein Kohlensäure—Äther-Gemisch gekühlten Vorlage verflüssigt. Die Eigenleitfähigkeit L des zu allen unseren Versuchen benutzten flüssigen Schwefeldioxyd betrug $4{\cdot}5 \cdot 10^{-7}$ mit nur geringen Abweichungen bei den einzelnen Darstellungen. Bei den nachfolgenden Angaben über das Leitvermögen gelöster Stoffe ist diese Eigenleitfähigkeit des flüssigen Schwefeldioxyds bereits berücksichtigt und in Abzug gebracht. Auf möglichst weitgehenden Ausschluß von Feuchtigkeit wurde bei allen Versuchen geachtet.

Die quantitativen Löslichkeitsbestimmungen wurden in Anlehnung an die Methode durchgeführt, welche Ruff und Geisel[1]) zur Feststellung der Löslichkeit von Stoffen in verflüssigtem Ammoniak angegeben haben. In einem geschlossenen 20 cm langem Rohr wurde bei 0° C eine gesättigte Lösung hergestellt. Dann wurde das Rohr umgedreht, so daß die gesättigte Lösung durch einen Glaswollebausch filtrierte, der sich in der Mitte des Rohres befand. Unterhalb des Filters wurde nunmehr abgeschmolzen und in der Schwefeldioxylösung die quantitative Bestimmung des gelösten Stoffes vorgenommen.

Die Tabelle 3 bringt die Löslichkeit von „basenanalogen" Substanzen, einiger Sulfite bzw. Disulfite, und die spezifische Leitfähigkeit dieser Stoffe in gesättigten Lösungen, soweit die Stoffe beschränkt löslich sind. Bei den leichter löslichen Stoffen 6, 7, 8, 9 und 10 in der Tabelle 3 — den Verbindungen, welche bei der Einwirkung substituierter Ammoniakderivate und Ammoniumverbindungen auf verflüssigtes Schwefeldioxyd entstehen — ist die Konzentration angegeben.

Die unter 7 und 8 der Tabelle 3 aufgeführten, substituierten Thionyl-Diammonium-Sulfite bilden sich beim Eintropfen von Triäthylamin $(C_2H_5)_3 \cdot N$ und Diäthylamin $(C_2H_5)_2 \cdot NH$ in flüssiges Schwefeldioxyd. Ihre aus der angegebenen Formulierung ersichtliche Struktur ist, wie aus dem Späteren hervorgeht, sichergestellt. Die unter 9 und 10 genannten Stoffe, das Thionyl-Dipyridinium-Sulfit und das Thionyl-Dichinolinium-Sulfit, bilden sich beim Eingießen von Pyridin $C_6H_5 \cdot N$ und Chinolin $C_9H_7 \cdot N$ in flüssiges Schwefeldioxyd. Ihre Struktur ist zwar noch nicht streng bewiesen, wie die der substituierten Thionyl-Diammonium-Sulfite 7 und 8, doch wegen des ähnlichen Verhaltens führen wir sie schon hier in derselben Verbindungsklasse auf.

Die Löslichkeitswerte für die der Alkalisulfite sind auf die Disulfite bezogen, da die Alkalisulfite, unter verflüssigtes Schwefeldioxyd gebracht, in Disulfite übergehen, d. h. es lagert sich ein Molekül Schwefeldioxyd an das Sulfit an. Wie nun aus der Tabelle 3 ersichtlich ist, sind die Alkalidisulfite in verflüssigtem Schwefeldioxyd

[1]) Ruff, O. und Geisel, E., Ber. dtsch. chem. Ges. **39** (1906) 828.

Tabelle 3.

	In Schwefeldioxyd gelöste Stoffe	Löslichkeit in 100 g SO_2 bei 0° C	Spezifische Leitfähigkeit bei — 19° C	Molarität der Lösung bei der Leitfähigkeitsbestimmung
1	$Na_2S_2O_5$ Natriumdisulfit	0·026	$0{\cdot}2 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-3}$
2	$K_2S_2O_5$ Kaliumdisulfit	0·035	$2{\cdot}9 \cdot 10^{-6}$	$2{\cdot}9 \cdot 10^{-3}$
3	$Rb_2S_2O_5$ Rubidiumdisulfit	0·040	$7{\cdot}2 \cdot 10^{-6}$	$1{\cdot}8 \cdot 10^{-3}$
4	$Cs_2S_2O_5$ Caesiumdisulfit	0·047	$1{\cdot}9 \cdot 10^{-5}$	$1{\cdot}6 \cdot 10^{-3}$
5	$(NH_4)_2S_2O_5$ Ammoniumdisulfit	0·048	$0{\cdot}6 \cdot 10^{-5}$	$3{\cdot}8 \cdot 10^{-3}$
6	$[(CH_3)_4 \cdot N]_2 S_2O_5$ Tetramethylammoniumdisulfit	leicht löslich	$2{\cdot}2 \cdot 10^{-4}$	$2{\cdot}0 \cdot 10^{-3}$
7	$\{[(C_2H_5)_3N]_2 \cdot SO\}SO_3$ Thionyl-Di(triäthylammonium)-Sulfit	„ „	$1{\cdot}2 \cdot 10^{-4}$	$1{\cdot}4 \cdot 10^{-2}$
8	$\{[(C_2H_5)_2NH]_2SO\}SO_3$ Thionyl-Di(diäthylammonium)-Sulfit	„ „	$5{\cdot}3 \cdot 10^{-5}$	$1{\cdot}4 \cdot 10^{-2}$
9	$[(C_5H_5N)_2SO]SO_3$ Thionyl-Dipyridinium-Sulfit	„ „	$1{\cdot}0 \cdot 10^{-4}$	$2{\cdot}8 \cdot 10^{-2}$
10	$[(C_9H_7N)_2SO]SO_3$ Thionyl-Dichinolinium-Sulfit.	„ „	$1{\cdot}0 \cdot 10^{-3}$	$4{\cdot}7 \cdot 10^{-2}$
11	Na_2SO_4 Natriumsulfat	gelöst in Wasser	$4{\cdot}09 \cdot 10^{-2}$ (bei +18° C)	$5 \cdot 10^{-3}$

deutlich bemerkbar löslich, wenn auch nicht so stark wie die Alkalihydroxyde in Wasser oder die Alkaliammide in verflüssigtem Ammoniak. Die Löslichkeit der Alkalidisulfite steigt absolut genommen zwar ein wenig mit wachsendem Atomgewicht des Alkalimetalls an, aber die molare Löslichkeit fällt doch. Während die Kaliumdisulfitlösung etwa $3 \cdot 10^{-3}$mol. ist, ist die Caesiumdisulfitlösung nur noch rund $1{\cdot}6 \cdot 10^{-3}$ mol. Das Leitvermögen der gesättigten Lösung wächst vom Natriumdisulfit zum Caesiumdisulfit nicht unerheblich. Wir sehen daraus, daß das Caesiumdisulfit in Schwefeldioxydlösung stärker dissoziiert sein muß als das Natriumdisulfit; aber die spezifische Leitfähigkeit ist bei den Alkalisulfiten allgemein ziemlich gering, so daß in diesen Verbindungen schwächere bis recht schwach basische Stoffe vorliegen. Erst die substituierten Ammoniumsulfite 6, 7, 8, 9 und 10 der Tabelle 3 liefern stärkere Basen.

Bei den Substanzen mit „säureanalogen" Eigenschaften konnten wir bisher nicht, wie Tabelle 4 zeigt, die Leitfähigkeit der besten „basenanalogen" Stoffe feststellen. Sie sind also alle nur schwach dissoziiert, am weitgehendsten Thionylacetat, auf das später noch

etwas näher eingegangen wird. Alle angeführten Stoffe sind Flüssigkeiten und unbeschränkt mit flüssigem Schwefeldioxyd mischbar.

Tabelle 4.

	In verflüssigtem Schwefeldioxyd gelöste Substanz	Spezifische Leitfähigkeit L bei $-19°$ C	Molarität der Lösung bei der Leitfähigkeitsbestimmung
1 Thionylacetat	$O=S\begin{matrix}OOC\cdot CH_3\\OOC\cdot CH_3\end{matrix}$	$2{\cdot}6\cdot10^{-5}$	$2{\cdot}3\cdot10^{-2}$
2 Thionylchlorid	$O=SCl_2$	$6{\cdot}8\cdot10^{-6}$	$5{\cdot}6\cdot10^{-2}$
3 Schwefligsäure-Äthylester (Thionylalkoholat) . . .	$O=S(OC_2H_5)_2$	$1{\cdot}1\cdot10^{-6}$	$2{\cdot}9\cdot10^{-2}$
4 Thionylanilin	$O=SNC_6H_5$	$1{\cdot}1\cdot10^{-6}$	$4{\cdot}3\cdot10^{-2}$

In der folgenden tabellarischen Übersicht 5 sind quantitative Angaben enthalten über die Löslichkeiten einiger anorganischer Salze in verflüssigtem Schwefeldioxyd von 0° C.

Tabelle 5.

Gelöster Stoff	Löslichkeit in 100 g Schwefeldioxyd bei 0° C	Spezifische Leitfähigkeit der gesättigten Lösung bei $-19°$ in reziproken Ohm
NaF	0·029	
$NaCl$	0·016	$1{\cdot}2\cdot10^{-6}$
$NaBr$	0·014	
NaJ	15·0	$5{\cdot}6\cdot10^{-3}$ (gesättigte Lösung) $3{\cdot}7\cdot10^{-4}$ ($2{\cdot}3\cdot10^{-2}$ mol. Lösung)
$Na(CH_3COO)$	0·073	
KF	0·018	
KCl	0·041	$2{\cdot}4\cdot10^{-4}$
KBr	2·81	
KJ	41·3	$1{\cdot}7\cdot10^{-2}$ (gesättigte Lösung) $3{\cdot}3\cdot10^{-4}$ ($1{\cdot}10^{-2}$ mol. Lösung)
NH_4Cl	0·009	$0{\cdot}4\cdot10^{-4}$
NH_4Br	0·059	
NH_4J	8·4	
$(NH_4)_2SO_4$	0·067	
AgF	praktisch unlöslich	
$AgCl$	$<0{\cdot}001$	
$AgBr$	0·003	
AgJ	0·017	
$Ag(SCN)$	0·014	
$Ag(CH_3COO)$	0·017	
BaJ_2	1·71	

Wie man aus den in der Tabelle 5 mitgeteilten Werten ersieht, sind die meisten der bisher untersuchten anorganischen Salze zwar deutlich bemerkbar aber nicht sehr erheblich löslich; sie bilden Lösungen, deren Konzentration zwischen 10^{-3} und 10^{-2} mol. ist. Die Kaliumhalogenide sind löslicher als die Natriumhalogenide. Eine Ausnahme machen die Alkalijodide, die ganz besonders stark löslich sind, auch das Kaliumbromid ist reichlich löslich. Die Löslichkeit der Silberhalogenide ist gering, steigt aber merklich an vom Silberfluorid zum Silberjodid. Hier liegt die gleiche Reihenfolge der Löslichkeiten vor wie in flüssigem Ammoniak und die umgekehrte wie in Wasser. Die Leitfähigkeitsuntersuchungen ergaben das Vorliegen von schwachen bis mittelstarken Elektrolyten.

Schon Walden und Centnerszwer[1]) untersuchten wenigstens qualitativ viele anorganische und organische Stoffe auf ihre Löslichkeit und ihr Leitvermögen in verflüssigtem Schwefeldioxyd hin. Auch von Friedrichs[2]) liegen einige diesbezügliche, qualitative Angaben vor. Im Nachfolgenden geben wir nunmehr der Übersichtlichkeit halber die Löslichkeitsverhältnisse weiterer anorganischer Substanzen auf Grund dieser älteren Literaturangaben und auch auf Grund eigener Beobachtungen wieder.

Äußerst schwer löslich bis unlöslich sind danach folgende Oxyde: MgO, CaO, ZnO, Al_2O_3, Fe_2O_3, P_2O_5, As_2O_3, As_2O_5; ferner die Hydroxyde: $NaOH$, KOH; ebenso die Sulfide: K_2S, CaS, BaS, CuS, ZnS; die Sulfite: $BaSO_3$, $MnSO_3$. Von den Halogeniden werden als äußerst schwer löslich bis unlöslich angegeben: $RbCl$, $BaCl_2$, $CdCl_2$, KCN, $KOCN$, $Hg(CN)$; von den sauerstoffreicheren Verbindungen sind praktisch unlöslich: BaO_2, MnO_2, PbO_2, K_2CrO_4, $KMnO_4$.

Als mehr oder weniger leicht löslich haben sich hingegen — abgesehen von den bereits behandelten Stoffen — erwiesen: $NH_4(SCN)$, RbJ (gelbbraune Lösung), PbJ_2 (violette Lösung), $FeCl_3$ (gelbbraune Lösung), $Co(SCN)_2$ (blaue Lösung), $Fe(SCN)_3$ (rote Lösung) ferner alle substituierten Ammoniumhalogenide, von denen die Chloride farblose, die Jodide gelbe Lösungen ergeben wie die löslichen Alkalijodide.

Von den elementaren Stoffen löst sich weder die weiße noch die rote Modifikation des Phosphors in flüssigem Schwefeldioxyd bemerkbar, eine Reaktion zwischen beiden Stoffen ist nicht sichtbar. Metallisches Natrium und Kalium lösen sich weder, noch reagieren sie irgendwie deutlich mit dem Lösungsmittel. Hingegen lösen sich Brom und Jod — letzteres allerdings nur beschränkt — in verflüssigtem Schwefeldioxyd, die Lösungen leiten den elektrischen Strom; über die hierbei stattfindenden Vorgänge ist einstweilen noch nichts Näheres bekannt.

Für organische Substanzen ist das verflüssigte Schwefeldioxyd ein ausgesprochen gutes Lösungsmittel. Unter den zahlreichen Stoffen, die geprüft wurden, fielen als schwer löslich bis unlöslich Zucker und Stärke auf.

[1]) Walden, P. und Centnerszwer, loc. cit. [2]) Friedrichs, F., Z. anorg. allg. Chem. **84** (1914) 385ff.

III. Neutralisationsanaloge Vorgänge in flüssigem Schwefeldioxyd.

(Nach Versuchen von Heinz Immig.)

In den Tabellen 3 und 4 wurde eine Zusammenstellung von „basenanalogen" und „säureanalogen" Stoffen gegeben, deren Auflösungen in flüssigem Schwefeldioxyd Leitvermögen besitzen. Die Anordnung zu einem Säure—Basen-System geschah zunächst aus Analogie zu den Verhältnissen, die in Wasser und flüssigem Ammoniak vorliegen und auf Grund der Annahme, daß die geringe Eigenleitfähigkeit des flüssigen Schwefeldioxyds hauptsächlich auf die Dissoziation in doppelt positiv geladene Thionylionen und doppelt negativ geladene Sulfitionen zurückzuführen sei:

$$2\,SO_2 \rightleftarrows SO^{2+} + SO_3^{2-}.$$

Charakteristisch für Säuren oder „säureanaloge" Stoffe ist, daß sie — in Lösungen vorliegend — bei ihrer Dissoziation in bei weitem überwiegender Menge die positiv geladenen Ionen der Moleküle des betreffenden Lösungsmittels liefern. Charakteristisch für Basen oder „basenanaloge" Stoffe ist, daß sie — in Lösung vorliegend — bei ihrer Dissoziation in bei weitem überwiegender Menge die negativ geladenen Ionen der Moleküle des betreffenden Lösungsmittels liefern. Der Neutralisationsvorgang ist dadurch gekennzeichnet, daß in den vereinigten Lösungen von Säuren und Basen die positiven und negativen Ionen des Lösungsmittels zu den wenig dissoziierenden Lösungsmittelmolekülen selbst zusammentreten, wobei gleichzeitig „Salze" gebildet werden[1]).

Neutralisationsanaloge Reaktionen finden nun in der Tat in verflüssigtem Schwefeldioxyd in Fülle statt. Wenn man die zwar nicht reichlich, aber immerhin nicht unerheblich löslichen Sulfite bzw. die Disulfite des Kaliums und Caesiums unter Vermeidung jeglichen Feuchtigkeitszutrittes in flüssigem Schwefeldioxyd suspendiert und mit der äquivalenten Menge Thionylchlorid behandelt, dann bilden sich Kalium- bzw. Caesiumchlorid und Schwefeldioxyd. Das Reaktionsprodukt kann, da die Chloride des Kaliums und Caesiums in flüssigem Schwefeldioxyd nicht stark löslich sind, unter Vermeidung von Feuchtigkeit (Hydrolyse des Thionylchlorids) abfiltriert, mit absolut trockenem Äther ausgewaschen und als Alkalichlorid, das

[1]) Vgl. hierzu auch Fredenhagen, C., Ann. Physik (4) **17** (1905) 299, 326. Z. physik. Chem. **98** (1921) 63.

praktisch frei von Sulfit ist, identifiziert werden. Es haben also folgende Umsetzungen stattgefunden:

$$K_2SO_3 + SOCl_2 = 2\,KCl + 2\,SO_2$$
$$Cs_2SO_3 + SOCl_2 = 2\,CsCl + 2\,SO_2.$$

Das ist derselbe Reaktionstyp in flüssigem Schwefeldioxyd wie der Neutralisationsvorgang in Wasser z. B.:

$$Ca(OH)_2 + H_2SO_4 = CaSO_4 + 2\,H_2O$$

oder die „neutralisationsanaloge" Reaktion zwischen Ammoniumchlorid und Kaliumamid in flüssigem Ammoniak:

$$2\,K(NH_2) + 2\,(NH_4)Cl = 2\,KCl + 4\,NH_3.$$

In gleicher Weise setzen sich in flüssigem Schwefeldioxyd andere suspendierte oder lösliche Sulfite mit Thionylchlorid um. Weitere derartige „neutralisationsanaloge" Reaktionen sind z. B.:

$$Na_2SO_3 + SOCl_2 = 2\,NaCl + 2\,SO_2$$
$$[(CH_3)_4N]_2SO_3 + SOCl_2 = 2\,[(CH_3)_4N]Cl + 2\,SO_2.$$

Auch der Äthylester der schwefligen Säure (Thionylalkoholat) reagiert analog mit einer Suspension des wenig löslichem Kaliumdisulfits. Es bildet sich schwerlösliches Kaliumalkoholat und Schwefeldioxyd

$$K_2SO_3 + OS(OC_2H_5)_2 = 2\,KOC_2H_5 + 2\,SO_2.$$

Das Eintreten dieser „neutralisationsanalogen" Reaktion beweist auch, daß der Äthylester der schwefligen Säure (Thionylalkoholat) in flüssigem Schwefeldioxyd eine „säureanaloge" Substanz ist und in doppelt positiv geladene Thionylionen (SO^{2+}) und in negativ geladene $(OC_2H_5)^-$-Ionen dissoziiert.

Alle angeführten Reaktionen ergeben die Berechtigung zur Annahme des schon wiederholt für die Eigendissoziation des flüssigen Schwefeldioxyds mitgeteilten Dissoziationsschemas

$$2\,SO_2 \rightleftarrows SO^{2+} + (O \cdot SO_2)^{2-} \rightleftarrows SO^{2+} + SO_3^{2-}.$$

Die eben erwähnte Neutralisationsreaktion zwischen dem in flüssigem Schwefeldioxyd gut löslichen Tetramethylammoniumsulfit und Thionylchlorid läßt sich konduktometrisch verfolgen. Thionylchlorid hat in flüssigem Schwefeldioxyd den Charakter einer recht schwachen Säure. Bringt man Auflösungen von Thionylchlorid (zwischen 0·1 bis 0·3 g) in ein 40 cm³ fassendes Leitfähigkeitsgefäß, das mit einer Eiskochsalzmischung auf etwa −18° C abgekühlt und mit Schwefeldioxyd gefüllt ist, so hat die Lösung nur eine geringe Leitfähigkeit.

Setzt man festes Tetramethyl-Ammonium-Disulfit[1]) in kleinen, abgewogenen Portionen hinzu, so findet die neutralisationsanaloge Umsetzung statt:

$$SOCl_2 + [(CH_3)_4N]_2S_2O_5 = 2\,(CH_3)_4N]Cl + 3\,SO_2.$$

Das entstehende Tetramethyl-Ammonium-Chlorid ist in verflüssigtem Schwefeldioxyd ein löslicher, mittelstarker Elektrolyt. Die Leitfähigkeit der Lösung steigt an. Nach beendeter „Neutralisation" steigt zwar die Leitfähigkeit der Lösung durch das überschüssig hinzugesetzte Tetramethyl-Ammonium-Disulfit noch weiter an, aber nicht mehr so stark, da die Dissoziation der Base schwächer ist als die des Salzes Tetramethyl-Ammonium-Chlorid.

Die nebenstehende Fig. 1 stellt die geschilderten Verhältnisse genauer dar.

Die von den Geraden gebildeten Winkel sind zwar recht stumpf. Man erkennt aber doch gut die Lage des Äquivalenzpunktes. Der zweite Knickpunkt entspricht der beendeten „neutralisationsanalogen" Reaktion. Mehrere gleichartig durchgeführte, konduktometrische Titrationen[2]) ergaben für den zweiten Knickpunkt einen Zusatz von 1·05, 1·12, 1·06 Molen Sulfit pro 1 Mol Thionylchlorid. Die Bedeutung des

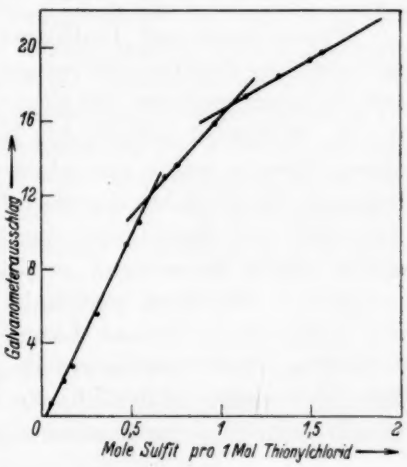

Fig. 1.

[1]) Man kann das Tetramethyl-Ammonium-Disulfit leicht erhalten, indem man die käufliche, reinste Lösung des Tetramethyl-Ammonium-Hydroxyds mit Schwefeldioxydgas sättigt und unter Durchleiten von Schwefeldioxyd auf dem Wasserbade einengt. Das so erhaltene Salz wird getrocknet.

[2]) Für die Versuche bedienten wir uns einer von der Firma Gebr. Ruhstrat in Göttingen hergestellten Apparatur für Leitfähigkeitsmessungen und Leitfähigkeitstitrationen mit visueller Beobachtung. Diese Versuchsanordnungen und Apparaturen für Leitfähigkeitsmessungen und -titrationen sind bedeutend empfindlicher und bequemer zu handhaben als die älteren Verfahren, die mit dem Telephon arbeiten. Näheres vgl. Jander, G. und Pfundt, O., Leitfähigkeitsmessungen und Leitfähigkeitstitrationen. 2. Aufl. Stuttgart 1934; Jander, G. und Harms, J., Z. angew. Ch. **48** (1935) 267; Jander, G. und Ebert, A., Z. Elektrochem. **41** (1935) 790; Jander, G. und Immig, H., Ber. dtsch. chem. Ges. **69** (1936) 1282.

ersten Knickpunktes, der nach Zusatz von 0·5 Mol Sulfit zu 1 Mol Thionylchlorid in Erscheinung tritt, muß aus weiteren Untersuchungen hervorgehen. Man könnte an die Bildung einer den sauren Salzen analogen Verbindung denken, aber beim Eindunsten von Lösungen, in denen das molare Verhältnis von Sulfit und Thionylchlorid dem zweiten und dem ersten Knickpunkt entspricht, wurde nur das Tetramethyl-Ammonium-Chlorid erhalten.

IV. Reaktionen unter Beteiligung des Lösungsmittels Schwefeldioxyd.

Triäthylamin und Diäthylamin lösen sich — wie erwähnt — unter heftiger Reaktion mit brauner Farbe in flüssigem Schwefeldioxyd auf; die Lösungen leiten den elektrischen Strom. Die nächste Aufgabe war es, die hierbei auftretenden Reaktionsprodukte festzustellen. Zu diesem Zwecke wurde eine abgewogene Menge von Triäthylamin in flüssigem Schwefeldioxyd gelöst. Bei Atmosphärendruck wurde unter Ausschluß von Feuchtigkeit das Lösungsmittel Schwefeldioxyd vorsichtig wieder abgedunstet, der Rest im Vakuum der Wasserstrahlpumpe und schließlich über Kaliumhydroxyd entfernt. Dabei nahm die anfänglich hellbraune Lösung eine immer dunklere Farbe an. Schließlich aber kristallisierte die ganze Masse farblos. Die farblosen Kristalle wurden analysiert. Es ergab sich, daß das weiße Reaktionsprodukt folgende Zusammensetzung hat:

$$[(C_2H_5)_3 \cdot N \cdot SO_2]_n.$$

Aus der Einwaage berechnete sich ein SO_2-Gehalt von 30·2 mg, gefunden wurden 29·8 und 30·0 mg. Die Substanz ist gegen Feuchtigkeit sehr empfindlich. Mit Kaliumhydroxyd zusammengebracht entsteht ein starker Geruch nach Triäthylamin. Enthält diese Verbindung mehr als die aus der Formel erkennbare Menge Schwefeldioxyd, so färbt sie sich braun. Bei etwas höherem Schwefeldioxydgehalt ist sie flüssig. Der Vorgang erinnert an die Solvatation der Kupferionen bei der Auflösung des weißen wasserfreien Kupfersulfats in Wasser zu einer bläulichen Lösung.

Es wurde nun weiter versucht, die Konstitution der Verbindung $[(C_2H_5)_3 \cdot N \cdot SO_2]_n$ in flüssigem Schwefeldioxyd aufzuklären. Dazu wurde die Lösung von Triäthylamin in flüssigem Schwefeldioxyd mit Kaliumbromid versetzt. Es bildete sich ein Niederschlag, der als Kaliumdisulfit identifiziert wurde.

Es hat demnach folgende Umsetzung stattgefunden:

$$2\,[(C_2H_5)_3N \cdot SO_2] + 2\,KBr = \begin{bmatrix} (C_2H_5)_3 \cdot N \\ O = S \\ (C_2H_5)_3 \cdot N \end{bmatrix} Br_2 + K_2SO_3$$

Es gelang, dieses Umsetzungsprodukt also das Thionyl-Di(triäthylammonium)-dibromid rein zu erhalten. Es kristallisiert aus der durch Filtration vom Kaliumdisulfit befreiten Schwefeldioxydauflösung beim vorsichtigen Eindunsten aus; es schmilzt bei 230°. Aus der angegebenen Formulierung des Thionyl-Di(triäthylammonium)-bromids errechnet sich ein Bromgehalt von 14·1 mg; es wurden zweimal 14·1 mg gefunden. In der Verbindung kommt also nunmehr auf zwei Triäthylamine nur noch eine *SO*-Gruppe und nicht mehr wie in dem vorher analysierten Einwirkungsprodukt von Triäthylamin auf Schwefeldioxyd ein Molekül Triäthylamin auf ein Molekül Schwefeldioxyd. Daraus ergibt sich, daß das Einwirkungsprodukt von Triäthylamin auf flüssiges Schwefeldioxyd ein Thionyl-Di(triäthylammonium)-sulfit ist und folgendermaßen formuliert werden muß:

$$\begin{bmatrix} (C_2H_5)_3 \cdot N \\ (C_2H_5)_3 \cdot N \end{bmatrix} SO \Big] SO_3$$

Der Stoff ist eine mittelstarke, lösliche, „basenanaloge" Substanz; er schmilzt bei 73°. An dem Thionyl-Di(triäthylammonium)-bromid macht sich bezüglich der Thionylgruppe ein zersetzender Einfluß der Luftfeuchtigkeit nicht mehr so stark bemerkbar.

Die Bildung des basenanalogen Thionyl-Di(triäthylammonium)-sulfits bei der Einwirkung von Triäthylamin auf flüssiges Schwefeldioxyd

$$2\,(C_2H_5)_3N + 2\,SO_2 = \{[(C_2H_5)_3N]_2SO\}\,SO_3,$$

hat ihr völliges Analogon in der Bildung der Base Triäthylammoniumhydroxyd bei der Einwirkung von Triäthylamin auf Wasser oder in der Bildung des Ammoniumhydroxyds bei der Einwirkung von Ammoniak auf Wasser

$$2\,(C_2H_5)_3N + 2\,H_2O = 2\,[(C_2H_5)_3NH]OH$$
$$2\,NH_3 + 2\,H_2O = 2\,NH_4(OH).$$

In beiden Fällen findet Anlagerung der positiv geladenen Bestandteile der Lösungsmittelmoleküle an die eingetragenen Verbindungen statt. Es resultieren Stoffe, welche in dem jeweiligen Lösungsmittel gelöst, die negativen Bestandteile der Lösungsmittelmoleküle abdissoziieren, also „Basen" sind.

Auch die zur Aufklärung der Konstitution des Thionyl-Di(triäthylammonium)-sulfits herangezogene Umsetzungsreaktion mit Kaliumbromid in flüssigem Schwefeldioxyd:

$$\{[(C_2H_5)_3N]_2SO\}SO_3 + 2\,KBr = \{[(C_2H_5)_3N]_2SO\}Br_2 + K_2SO_3$$

hat ihre zahlreichen Analoga in wässeriger Lösung. Kaliumbromid ist vom Standpunkt der Chemie des Aquosystems das Salz aus der Bromwasserstoffsäure und dem Kaliumhydroxyd vom Standpunkt der Chemie des Sulfitosystems das Salz aus dem „säureanalogen" Thionylbromid und dem „basenanalogen" Kaliumsulfit:

$$K_2SO_3 + SOBr_2 = 2\,KBr + 2\,SO_2$$
$$2\,KOH + 2\,HBr = 2\,KBr + 2\,H_2O.$$

Ebenso wie nun Calciumbromid und Kaliumhydroxyd in wässeriger Lösung in der Weise miteinander reagieren, daß die schwächere, schwerlösliche Base Calciumhydroxyd ausfällt,

$$2\,KOH + CaBr_2 = 2\,KBr + Ca(OH)_2$$

so reagiert im Sulfitosystem die lösliche, stärker „basenanaloge" Substanz Thionyl-Di(triäthylammonium)-sulfit mit Kaliumbromid, wobei das schwerer lösliche, schwächer basenanaloge Kaliumsulfit ausgefällt wird.

Die eben diskutierte Umsetzung zwischen Thionyl-Di(triäthylammonium)-sulfit und Kaliumbromid in flüssigem Schwefeldioxyd wurde auch noch konduktometrisch verfolgt. Bekannte Mengen des „basenanalogen" Sulfits wurden im Leitfähigkeitsgefäß in Schwefeldioxyd bei $-18°$ gelöst und unter dauerndem Rühren teilweise mit Kaliumbromid versetzt. Auch die graphische Darstellung der Leitfähigkeitswerte in Abhängigkeit von der zugesetzten Kaliumbromidmenge ergab einen deutlichen Knickpunkt bei der der Formel $\{[(C_2H_5)_3N]_2SO\}Br_2$ entsprechenden Verbindung.

Auf die gleiche Weise wurde auch das Einwirkungsprodukt von Diäthylamin auf flüssiges Schwefeldioxyd konduktometrisch titriert. Auch hier war aus der graphischen Darstellung als Knickpunkt des Kurvenverlaufes deutlich die Beendigung der Bildung des Thionyl-Di(diäthylammonium)-bromids $\{[(C_2H_5)_2HN]_2SO\}Br_2$ zu erkennen. Beim weiteren Zusatz von Kaliumbromid macht sich noch die Existenz einer Anlagerungsverbindung von der Zusammensetzung $\{[(C_2H_5)_2HN]_2SO\}Br_2 \cdot 4\,KBr$ bemerkbar. Die graphische Darstellung zeigt an dieser Stelle einen zweiten Knickpunkt. Was nun das basenanaloge Thionyl-Di(diäthylammonium)-sulfit $\{[(C_2H_5)HN]_2SO\}SO_2$

selbst anbelangt, so konnte es in entsprechender Weise wie das Thionyl-Di(triäthylammonium)-sulfit durch Eingießen von Diäthylamin in flüssiges Schwefeldioxyd gewonnen werden. Läßt man das weiße Thionyl-Di(diäthylammonium)-sulfit längere Zeit trocken über festem Kaliumhydroxyd stehen, so wandelt es sich offenbar unter Abgabe von Schwefeldioxyd in eine weiße, leichte, nadelförmig kristallisierende Substanz um. Die Natur dieser interessanten Verbindung ist noch nicht untersucht worden.

V. Weitere Umsetzungen in flüssigem Schwefeldioxyd.

In diesem Abschnitt seien noch einige weitere Umsetzungen in flüssigem Schwefeldioxyd behandelt, welche die zahlreichen Reaktionsmöglichkeiten und -typen in diesem Lösungsmittel erkennen lassen.

Im dritten Hauptabschnitt wurde die Umsetzung zwischen dem „säureanalogen" Äthylester der schwefeligen Säure (Thionylalkoholat) und dem „basenanalogen" Kaliumdisulfit behandelt. Bei dieser Neutralisation bildete sich schwerlösliches Kaliumalkoholat und Schwefeldioxyd. Wir haben versucht, diese Reaktion konduktometrisch zu verfolgen und die Lösung des Thionylalkoholates in flüssigem Schwefeldioxyd anteilweise mit dem löslichen, basenanalogen Tetramethyl-Ammonium-Disulfit versetzt. Aus dem Verlauf der Leitfähigkeitsänderungen während der Titration (die graphische Darstellung ergab eine kontinuierlich gekrümmte Kurve) muß geschlossen werden, daß das Tetramethylammonium-Alkoholat weitgehend solvolytisch gespalten ist.

$$[(CH_4)_4N]_2SO_3 + OS(OC_2H_5)_2 \rightleftarrows 2\,(CH_4)_4NOC_2H_5 + 2\,SO_2.$$

Es ist uns bisher nicht gelungen, aus einer solchen Lösung das in flüssigem Schwefeldioxyd gut lösliche Tetramethylammonium-Alkoholat präparativ zu gewinnen. Die Verhältnisse liegen hier also so ähnlich wie bei der Reaktion zwischen Ammoniak und Borsäure in wässeriger Lösung.

Bei der Behandlung einer Lösung des „säureanalogen" Thionylchlorids in Schwefeldioxyd mit dem löslichen Kaliumbromid scheidet sich schwerlösliches Kaliumchlorid aus, gleichzeitig bildet sich das lösliche, „säurenanaloge" Thionylbromid

$$SOCl_2 + 2\,KBr = SOBr_2 + 2\,KCl.$$

Das ist für das Sulfitosystem derselbe Reaktionstyp wie die Umsetzung z. B. von verdünnter Schwefelsäure und Bariumbromid in wässeriger Lösung

$$H_2SO_4 + BaBr_2 = 2\,HBr + BaSO_4.$$

Die Umsetzung zwischen Thionylchlorid und Kaliumbromid in flüssigem Schwefeldioxyd bietet eine Möglichkeit, das Thionylbromid darzustellen. Die Reaktion wurde in genau der gleichen Weise, wie das oben geschildert worden ist, konduktometrisch verfolgt. In der nebenstehenden Fig. 2 sind die Ergebnisse der Leitfähigkeitstitrationen graphisch dargestellt. Die Leitfähigkeit der schlecht leitenden Thionylchloridlösung steigt durch den wachsenden Kaliumbromidzusatz ziemlich schnell an: Kaliumchlorid ist wenn auch schwer, so doch immerhin etwas löslich. Die Lösung leitet den elektrischen

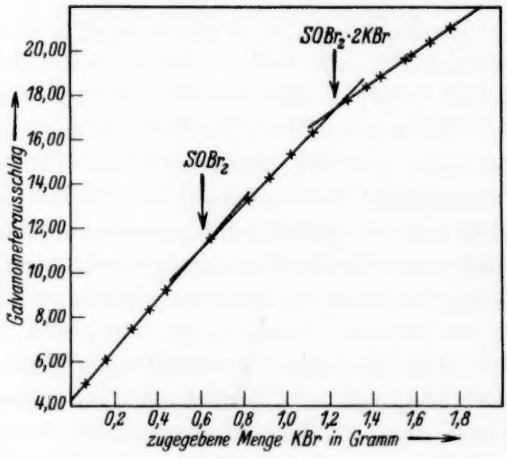

Fig. 2.

Strom wie Tabelle 5 erkennen läßt. Das gebildete Thionylbromid leitet ebenfalls besser als Thionylchlorid. Der erste schwache Knickpunkt zeigt die Beendigung der Thionylbromidbildung an. Die Leitfähigkeitskurve steigt nunmehr zwar noch weiter an, aber nicht mehr ganz so steil. Sie hat einen zweiten, deutlich erkennbaren Knickpunkt, wenn noch 2 Mole Kaliumbromid hinzugesetzt sind, wenn also die Anlagerungsverbindung $SOBr_2 \cdot 2\,KBr$ in der Lösung vorliegen kann. Die zwei Etappen der Reaktion verlaufen also offenbar nach dem Schema:

$$SOCl_2 + 2\,KBr = SOBr_2 + 2\,KCl$$
$$SOBr_2 + 2\,KBr = SOBr_2 \cdot 2\,KBr.$$

Die Bildung von Doppelverbindungen, von Verbindungen höherer Ordnung mancherlei Art, scheint ein Charakteristikum für die Chemie in flüssigem Schwefeldioxyd zu sein. Wir haben bei vielen Gelegen-

heiten Anhaltspunkte für diese Annahme gehabt und werden der Aufklärung der hier obwaltenden Verhältnisse weiter nachgehen.

Auf Grund der Unterschiede in der Löslichkeit der verschiedenen Verbindungen und der Tatsache, daß sie alle mehr oder weniger dissoziiert vorliegen, sind natürlich vielerlei Umsetzungen und Fällungsreaktionen der Art, wie wir sie auch von der Chemie der wässerigen Lösungen her kennen, möglich. Von ihnen sind einige vom präparativen Standpunkt aus von Interesse. So bildet sich durch Umsetzung von aufgeschlämmtem schwachlöslichem Silberacetat mit Thionylchlorid in verflüssigtem Schwefeldioxyd sehr schwerlösliches Silberchlorid und leichtlösliches Thionylacetat, das eine „säureanaloge" Substanz ist:

$$2\,Ag(CH_3COO) + SOCl_2 = 2\,AgCl + (CH_3COO)_2SO.$$

Die Lösung des Thionylacetats in flüssigem Schwefeldioxyd leitet den elektrischen Strom verhältnismäßig gut, im Gegensatz zu Auflösungen des Essigsäureanhydrides, die den elektrischen Strom kaum leiten. Bei höherer Temperatur aber ist das Thionylacetat nicht sehr beständig. Bei dem Versuche, es rein darzustellen und es nach vorhergehender Filtration des ausgeschiedenen Silberchlorids sowie Abdunsten des Lösungsmittels Schwefeldioxyd (−10° C) durch Destillation zu reinigen, zersetzte es sich schon bei Zimmertemperatur zum größten Teil in Essigsäureanhydrid und Schwefeldioxydgas. Man muß offenbar vorsichtigere Methoden für die Reindarstellung anwenden.

Zuletzt sei eine Reaktion besprochen, welche die Möglichkeit bietet, in verflüssigtem Schwefeldioxyd auch Oxydations-Reduktionsvorgänge zu verfolgen und gegebenenfalls zu messen:

$$2\,KJ + 2\,HCl \rightleftarrows 2\,HJ + 2\,KCl$$

$$2\,HJ + O(C_6H_4)O \rightleftarrows HO(C_6H_4)OH + J_2.$$

Leitet man in eine nicht zu konzentrierte Lösung von Kaliumjodid in Schwefeldioxyd Salzsäuregas ein, so findet keine Abscheidung von Jod oder des nicht erheblich löslichen Kaliumchlorids statt. Gibt man aber zu der Kaliumjodidlösung Chinon hinzu und leitet nunmehr wiederum trocknes Chlorwasserstoffgas hindurch, so findet eine Jodausscheidung statt. Die hier vorliegenden Verhältnisse werden noch eingehender untersucht werden.

Greifswald, Chemisches Institut der Universität.
10. Oktober 1936.

Eine elektromagnetische Kolbenpumpe für Laboratoriumszwecke.

Von

W. Brenschede.

(Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Frankfurt a. M.)

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 4. 9. 36.)

Im folgenden wird eine doppeltwirkende elektromagnetische Kolbenpumpe beschrieben, die eine wesentlich verbesserte Ausführung der von R. LIVINGSTONE[1]) angegebenen darstellt.

Die Pumpe dient im Laboratorium zum Umpumpen von Gasen aller Art. Da sie im Inneren ganz aus Glas besteht, kann sie auch bei aggressiven Gasen Anwendung finden. Beistehende Figur zeigt ihre Anordnung. In dem senkrecht stehenden Glasrohr G von einer lichten Weite von 12 mm und einer Länge von 45 cm befindet sich ein Kolben K von 26 cm Länge, der an seinen beiden Enden etwas verjüngt ist. Der Kolben enthält im Innern eingeschmolzen einen Eisenkern von 5 mm Durchmesser. Zwei Magnetspulen E_1 und E_2, die eine Länge von 7 cm haben und 2 cm voneinander entfernt sind, werden vermittels eines Stromverteilers S abwechselnd erregt (Ampere-Windungszahl jeder Spule = 1500). Die Spulen werden mit Wasser gekühlt. Um ein gleichmäßiges kräftiges Schwingen des Kolbens um die Mittellage zu erzielen, wird der Unterbrecher der oberen

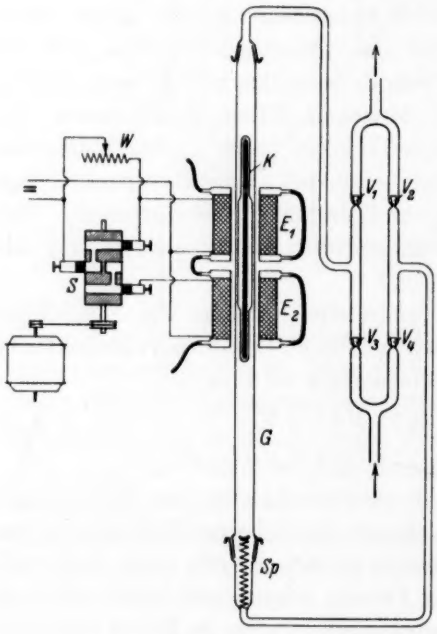

Fig. 1.

[1]) LIVINGSTONE, R., J. physic. Chem. **33** (1929) 955.

Magnetspule über einen Widerstand W kurz geschlossen, so daß die obere Spule ständig einen geringeren Strom erhält. Wird der Strom ausgeschaltet, so fällt der Kolben auf eine unten befindliche Glasspirale Sp. Diese ist genügend elastisch, um eine Zertrümmerung des Kolbens zu verhindern. Die Ventile V_1 bis V_4 sind eingeschliffen. Ihre beweglichen Teile haben ein möglichst geringes Gewicht. Die günstigste Hubzahl ist etwa 240 Doppelhube/Minute, d. h. hierbei schwingt der Kolben bei größter Amplitude mit seiner Eigenfrequenz, die hauptsächlich durch die Feldstärke in den Spulen und das Gewicht des Kolbens bestimmt wird.

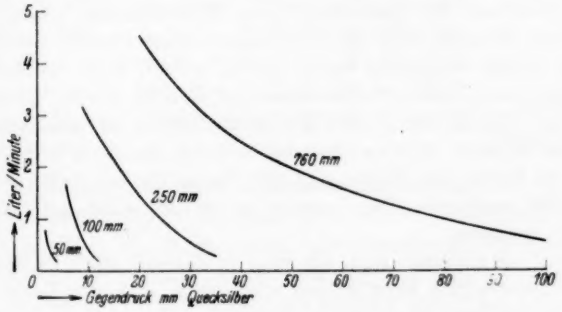

Fig. 2.

Der wesentlichste Unterschied gegenüber der von R. LIVINGSTONE angegebenen Pumpe ist nun der, daß der Glaszylinder G aus innen und der mittlere Teil des Kolbens aus außen genauestens dimensioniertem *KPG*-Rohr (von Schott u. Gen.) besteht, und der Kolben in das Rohr mit einem Spielraum von etwa $^3/_{100}$ mm von Wand zu Wand eingepaßt ist. Dadurch bildet sich beim Arbeiten ein dünnes Luftpolster zwischen Kolben und Rohr und verhindert fast ganz ein Reiben von Glas auf Glas. Außerdem wird so ein dichter Abschluß erzielt. Die Pumpe kann daher gegen Drucke bis über 100 mm Hg arbeiten, während die von R. LIVINGSTONE ausgeführte nur gegen eine Wassersäule von 5 mm pumpt. Sie kann tagelang ununterbrochen betrieben werden, ohne daß eine nennenswerte Abnutzung oder eine Abnahme der Leistung erfolgt. Aus beigefügtem Diagramm kann man die Leistung bei Gasdrucken von 760 bis herab zu 50 mm Hg ersehen.

Bücherschau.

Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. System Nr. 55. Uran. 8. Aufl. Berlin: Verlag Chemie 1936. 279 S. Kart. 46.— RM.

In diesem Bande wird auf 270 Seiten die Chemie des Urans bis 1935 in bekannter Vollkommenheit abgehandelt und daran anschließend auf 2 Seiten die Isotopen, auf weiteren 3 Seiten die Transurane. Das letzte bedeutet natürlich nur einen Hinweis, da bis zum Abschluß des Werkes dieses Kapitel erhebliche Ausdehnung gewinnen dürfte. Dieser Abschluß ist von diesem Hefte ausgehend nunmehr auf 8 Jahre und noch 1100 Bogen festgesetzt, wozu die Redaktion auf etwa 50 Mitarbeiter erweitert worden ist, was natürlich aufrichtig zu begrüßen ist. Ein derartiges Werk soll die Kenntnisse eines Zeitabschnittes wiedergeben, und es darf nicht das Beispiel eines Handwörterbuches der Chemie wiederholt werden, dessen erste Bände Makulatur waren, als die letzten Hefte erschienen. Von der Einheitlichkeit eines solchen Werkes abgesehen, sind für seinen Umfang und Anlageplan auch die finanziellen Kräfte der Subskribenten zu bedenken, wenn ihnen auch vermutlich durch die Zuschüsse der Industrie das Buch halb geschenkt wird. Bisher ist ein Drittel des Werkes mit 680 Bogen für den Subskriptionspreis von rund 1400 RM. erschienen. Dazu werden also in den nächsten 8 Jahren noch rund 2300.— RM. kommen.

Es wird von Interesse sein, wie man in Zukunft nach Fertigstellung dieses Gmelin der Materialfülle Herr werden wird, wenn auch das Entwicklungstempo, von äußeren Einflüssen abgesehen, automatisch mit der Zeit abnehmen muß, da sich niemand mehr auch nur in seiner Spezialliteratur zurechtfinden wird und ein Fortschritt erfahrungsgemäß nur vom Spezialisten ausgeht, der natürlich auch noch mehr als seinen Zweig kennen muß, aber mindestens diesen. Schon jetzt bedeutet jeder neu erscheinende GMELIN-Band eine wahre Erlösung, da trotz der besonderen Übersichtlichkeit der chemischen Literatur das Herumsuchen bei jeder Nebenfrage zu viel Zeit kostet. Wahrscheinlich ist dieses Riesenwerk das letzte seiner Art, und es ist noch nicht zu übersehen, wie man sich dann helfen wird.

H. v. Wartenberg.

Petersen, W., Schwimmaufbereitung. (Wissenschaftliche Forschungsberichte.) Bd. XXXVI. Dresden und Leipzig: Theodor Steinkopff 1936. XII, 336 S. Geb. 19.50 RM.

Die stürmische Entwicklung der Schaum-Schwimmaufbereitung, von der Technik energisch und empirisch vorangetrieben, hat sich verlangsamt, nachdem die mit einfachen Mitteln und Erkenntnissen erzielbaren Erfolge, wie die Abtrennung der Sulfide von der Gangart und später die „selektive" Trennung von Sulfidgemengen, errungen waren. Neue Ziele sind gesetzt, wie die Schwimmaufbereitung der oxydischen Erze und die der Nichterze, aber nun geht es nur noch langsamer vorwärts und die Phantasie des Technikers fordert jetzt von der Wissenschaft Richtlinien. Aber auch die Theorie der technisch schon gut beherrschten Prozesse ist noch weit zurück, trotzdem in aller Welt, besonders in Deutschland, Amerika und Rußland, eifrig daran gearbeitet wird. — Das vorliegende Buch gibt

einen Bericht über diese Arbeiten und sein interessantester Teil ist demgemäß der umfangreichste Abschnitt über die Theorie der Flotation; ein weiteres großes Kapitel ist den Schwimmitteln gewidmet und dann folgt eine Verfahrens-Zusammenstellung, meist in Tabellenform. Am Schluß steht ein etwa 40 Seiten langer Schrifttum-Nachweis mit Stichworten.

Der Verfasser, der selbst unser Wissen und die Flotation gefördert hat, bringt Ordnung und Zusammenhänge in die Mannigfaltigkeit seines Arbeitsgebietes, indem er seine Darstellung auf den Erfahrungen der Kolloidchemie aufbaut und die besonderen Benetzungs-, Adsorptions- und elektrostatischen Vorgänge beim Flotationsprozeß an Hand der allgemeineren, umfangreicheren und gesicherteren Erkenntnisse der Kolloidchemie darlegt. Das gelingt dem Verfasser mit großem Glück, was nicht verwundert, da er aus der Schule Lottermosers stammt, dem das Buch auch zugeeignet ist. — Der Verfasser verschwört sich nicht auf eine einzige der zahlreichen Theorien der jungen Flotationswissenschaft, aber er berichtet nicht nur, sondern siebt auch und teilt seine eigene Meinung mit. — Da das Buch für einen weiteren Kreis gedacht ist, sind auch die Grundlagen der physikalischen und Kolloidchemie angedeutet. Sehr wertvoll ist das Literaturverzeichnis.

Man kann wohl sagen, daß es die geschlossenste und modernste Monographie über die Flotation ist. *Richard Schmied.*

Niezoldi, O., Ausgewählte chemische Untersuchungsmethoden für die Stahl- und Eisenindustrie. Berlin: Julius Springer 1936. 152 S. Steif geheftet 5.70 RM.

Niezoldi stellt in diesem Buche chemische Untersuchungsverfahren zusammen, die im Laboratorium der Firma Rheinmetall-Borsig A.-G. benutzt werden. Es sind nicht nur die wichtigsten Verfahren zur Untersuchung von Stahl, Eisen und Ferrolegierungen angegeben, sondern je ein Viertel des Buches ist der Untersuchung von Nichteisenmetallen und Legierungen und der Untersuchung von Brennstoffen, Schlacken, Erzen und Wasser gewidmet.

Um die Arbeitsvorschriften nicht mit unnötigen Erklärungen und Reaktionsgleichungen zu belasten, sind diese als Bemerkungen angehängt. Die Arbeitsvorschriften sind dadurch kurz und übersichtlich.

Da lediglich die im Laboratorium der Borsig-Werke benutzten Analysenverfahren zusammengestellt sind, haftet der Auswahl eine gewisse Beschränktheit und Einseitigkeit an; so fehlen u. a. die Bestimmung von Titan, Beryllium, Sauerstoff und Wasserstoff im Stahl und die neuen potentiometrischen Verfahren zur Bestimmung von Molybdän, Chrom und Vanadin in hochvanadinhaltigen Stählen und Kobalt in Stählen und Legierungen. Andererseits ist der Rahmen für die Untersuchungsmethoden der Nichteisenmetalle für ein Eisenhüttenlaboratorium recht weit gespannt.

Leider weist das Buch eine erhebliche Anzahl von sprachlich unschönen und mißverständlichen Ausdrücken und Sätzen auf. So heißt es z. B. S. 12: „Vom Zinkoxydfiltrat . . . nimmt man 2 g ab“; S. 33 bei der Anwendung einer Vergleichslösung für die Umschlagselektrode: „Zur Titration (der Umschlagselektrodenlösung?) verwendet man jeweils 10 cm³, die man mit 100 bis 200 cm³ Wasser verdünnt.“ S. 41: „. . . mit Salzsäure 1·12 schwach ammoniakalisch gemacht und mit 4 cm³ Salzsäure 1·12 wieder angesäuert“ oder bei der Angabe des Eisentiters S. 140: „. . . $= g\ Fe$ in 1 cm³ $KMnO_4$.“

Unter den vielen Druckfehlern befindet sich S. 58 bei der Bestimmung von Arsen in Antimonmetall ein schwerwiegender, dort muß es statt „Ferrichlorid" „Ferrochlorid" heißen. Ferner ist es nicht wünschenswert, daß sich solche Wortneuschöpfungen, wie „das Elektrat", „die Elektrade" oder „Aboxydation" oder „sich hydrolysieren" und andere mehr einbürgern.

Abgesehen davon, daß es nicht wissenschaftlichem Brauch entspricht, fremde Verfahren ohne Angabe des Verfassers darzubieten, macht sich das Fehlen jeglicher Schrifttumsangabe bemerkbar.

Eine weitere Auflage bedürfte einer recht gründlichen und sorgfältigen Durcharbeitung, um die durch das Fehlen eines Analysenbuches bedingte Lücke in befriedigender Weise ausfüllen zu können. *G. Maaßen.*

Bertho, A. und Graßmann, W., Biochemisches Praktikum. Berlin und Leipzig: Walter de Gruyter & Co. 1936. IX, 261 S. 33 Abb. im Text, 1 Klapptafel. 8,80 RM.

Das vorliegende Buch ist gedacht als Einführung in biochemisches Arbeiten. Einen großen Teil der aufgenommenen Arbeiten haben die Verff. in einem von ihnen geleiteten biochemischen Praktikum ausführen lassen. Der gewaltige Umfang der Biochemie machte eine Auswahl der aufzunehmenden theoretischen Kapitel ebenso der praktischen Aufgaben notwendig. Inhaltlich gliedert sich das Buch nach einer allgemeinen Einleitung in: I. Allgemeine Methodik, II. Biochemische Stoffe und Umsetzungen, letzteres mit den Unterteilen: A. Substrate (Eiweißkörper, Kohlehydrate, Nucleinverbindungen, Lipoide). B. Enzymatische Hydrolysen (Proteasen, Carbohydrasen, Esterasen). C. Atmung und Gärung (biologische Wasserstoffaktivierung, Schwermetallhaltige Oxydationsfermente, die Glykolyse).

In der heutigen Blütezeit der Biochemie war dieses Buch eine unbedingte Notwendigkeit. In der Art der Durchführung lehnt es sich an das „Praktikum des organischen Chemikers" von GATTERMANN-WIELAND an. Es ist der erste Versuch eines Praktikumsbuches der Biochemie, und dieser Versuch kann als durchaus gelungen bezeichnet werden. Man wird dem Buche noch weitere Auflagen wünschen dürfen. Die Auswahl der Literaturzitate könnte dann vielleicht etwas einheitlicher gehandhabt werden. *H. Bredereck.*

Eingegangene Bücher.

BILTZ, HEINRICH: Qualitative Analyse unorganischer Substanzen. 13. und 14. Aufl. IV und 64 Seiten mit 8 Figuren. (Berlin und Leipzig: Walter de Gruyter & Co. 1936.) Geb. 3.20 RM.

BRUNCK, O.: Quantitative Analyse. VIII und 224 Seiten mit 8 Abbildungen. (Dresden und Leipzig: Theodor Steinkopff 1936.) Geb. 9.— RM.

Comptes Rendus (Doklady) de L'Académie des Sciences de L'URSS. Nouvelle Série. Vol. I, Nr. 3 0.40 §; Nr. 4 0.40 §; Nr. 5 0.40 §. 1936. Vol. IV, Nr. 8 bis 9 0.80 §. 1935.

DURRER, ROBERT: Erzeugung von Eisen und Stahl. (Technische Fortschrittsberichte. Herausgegeben von B. RASSOW, Bd. 39.) X und 159 Seiten mit 78 Abbildungen im Text. (Dresden und Leipzig: Theodor Steinkopff 1936.) Geh. 10.— RM., geb. 11.— RM.

Fischer, Johannes: Einführung in die klassische Elektrodynamik. VIII und 199 Seiten mit 120 Abbildungen. (Berlin: Julius Springer 1936.) Geh. 12.— RM., geb. 13.80 RM.

Fourteenth Annual Report of The Safety in Mines Research Board. Including a Report of Matters dealt with by the Health Advisory Committee. 1935. 144 Seiten. (London: Printed and published by His Majesty's Stationery Office. 1936.) 2 s. od. net.

Glasstone, Samuel: Recent Advances in physical Chemistry. Third Edition. VIII und 477 Seiten mit 31 Abbildungen. (London: J. und A. Churchill Ltd. 1936.) 15 s.

Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. 8. Aufl. Herausgegeben von der Deutschen Chemischen Gesellschaft. System-Nummer 4: Stickstoff. Lieferung 4. S. 855 bis 1038. Kart. 33.50 RM. — System-Nummer 23: Ammonium. Lieferung 1. S. 1 bis 242. Kart. 37.50 RM. (Berlin: Verlag Chemie G. m. b. H. 1936.)

Griffith, R. H.: The Mechanism of Contact Catalysis. XI und 208 Seiten. (Oxford: University Press 1936.) —.15.— £ net.

Holland-Merten, E. L.: Die Vakuumtechnik. Ein Überblick über die Grundlagen und die verschiedenen Arten der Vakuumapparate, ihre Arbeitsweise und ihren Anwendungsbereich, einschließlich der Korrosionsvorgänge unter Vakuum. XVIII und 222 Seiten mit 148 Abbildungen und Schaulinien, 9 Tabellen. (Erfurt: Verlag G. A. Koenig 1936.)

Jebsen-Marwedel, Hans: Glastechnische Fabrikationsfehler. Herausgegeben mit Unterstützung der Deutschen Glastechnischen Gesellschaft E. V. X und 295 Seiten mit 441 Abbildungen und einer mehrfarbigen Tafel. (Berlin: Julius Springer 1936.) Geh. 45.— RM., geb. 48.60 RM.

Jordan, Pascual: Anschauliche Quantentheorie. Eine Einführung in die moderne Auffassung der Quantenerscheinungen. XII und 320 Seiten. (Berlin: Julius Springer 1936.) Geb. 13.80 RM.

Klemm, Wilhelm: Magnetochemie. (Physik und Chemie und ihre Anwendungen in Einzeldarstellungen. Bd. I.) XV und 262 Seiten mit 99 Figuren. (Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. 1936.) Geh. 16.— RM., geb. 18.— RM.

Müller, Eugen: Die Azoxyverbindungen. (Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge. Herausgegeben von R. Pummerer, Erlangen. Neue Folge. Heft 33.) 40 Seiten mit 2 Abbildungen. (Stuttgart: Ferdinand Enke 1936.) Geh. 3.40 RM.

Oppenheimer, Carl: Die Fermente und ihre Wirkungen. Supplement. Lieferung 5. XII und Seite 641 bis 781 mit 5 Abbildungen. (Den Haag: Dr. W. Junk Verlag 1936.) Geh. 10.— hfl.

Oppenheimer, Carl: Einführung in die allgemeine Biochemie. VIII und 227 Seiten. (Leiden: A. W. Sijthoff's Uitgeversmaatschappij N. V. 1936.) Geh. 7.20 fl. holl. geb. 8.10 fl. holl.

Oppenheimer, Carl: Enzymologia. Vol. I (30. 6. 36). Fasc. 1 (Seite 1 bis 96). Fasc. 2 (Seite 97 bis 160). (Den Haag: Dr. W. Junk 1936.) Pro Vol. 15.— hfl.

Physical Constants of pure Metals. (The National physical Laboratory.) 27 Seiten. (London: His Majesty's Stationery Office.) 6 d. net.

Rieche, Alfred: Die Bedeutung der organischen Peroxyde für die chemische Wissenschaft und Technik. (Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge. Herausgegeben von R. Pummerer. Neue Folge. Heft 34.) 72 Seiten. (Stuttgart: Ferdinand Enke 1936.) Geh. 6.20 RM.

Rüchardt, E.: Größe und Maße der Moleküle und Atome. (Deutsches Museum. Abhandlungen und Berichte. 8. Jahrg. Heft 1.) 27 Seiten. (Berlin: VDI Verlag 1936.) Geh. 0.90 RM.

Schlenk jun., Wilhelm: Organische Chemie. (Sammlung Göschen. Band 38.) 212 Seiten mit 18 Figuren. (Berlin und Leipzig: Walter de Gruyter & Co. 1936.) Geb. 1.62 RM.

Schultze, Karl: Das Ausblühen der Salze. Sonderausgabe aus den Kolloid-Beiheften. Herausgegeben von Wo. Ostwald. 99 Seiten mit 36 Abbildungen. (Dresden und Leipzig: Theodor Steinkopff 1936.) Geh. 4.— RM.

Strebinger, R.: Praktikum der quantitativen chemischen Analyse. I. Teil: Gewichtsanalyse, Elektroanalyse, Gasanalyse. VII und 100 Seiten mit 33 Abbildungen. (Leipzig und Wien: Franz Deuticke.) Geh. 2.80 RM.

Tables Annuelles de Constantes et Données Numériques.

Données Numériques sur la Radioactivité. Physique Nucléaire. Transmutations. Neutrons. Positrons. Par I. Joliot-Curie, B. Grinberg, R.-J. Walen. 1931 à Avril 1936. 57 Pages. Prix (relié) 30.— Fr. = —.8.— £ = 2.— $.

Données Numériques sur L'Effet Raman. Spectres. Intensités. Modes de Vibration. Par M. Magat. 1931 à 1934. 112 Pages. Prix (relié) 45.— Fr. = —.12.— £ = 3.— $.

Données Numériques sur la Pouvoir Rotatoire. Par E. Darmois. 1931 à 1934. 68 Pages. Prix (relié) 30.— Fr. = —.8.— £ = 2.— $.

Publiées sous le patronage du Conseil International des Unions Scientifiques et de l'Union International de la Chimie pure et appliquée Institut de Chimie, Paris. (Paris: Verlag Gauthier-Villars.)

Wogrinz, Alfred: Analytische Chemie der Edelmetalle. (Die chemische Analyse. Herausgegeben von W. Böttger. Band XXXVI.) XI und 141 Seiten mit 14 Abbildungen und 7 Tabellen. (Stuttgart: Ferdinand Enke 1936.) Geh. 13.— RM., geb. 14.80 RM.

Wulf, Peter: Anwendung physikalischer Analysenverfahren in der Chemie. Ein Taschenbuch für chemische Laboratorien und chemisch-technische Betriebe. 239 Seiten mit 97 Abbildungen. (München: Rudolph Müller & Steinicke 1936.) Kart. 7.80 RM.

Zeiss-Nachrichten. Für den Inhalt verantwortlich: F. Hauser und L. Mohr. 2. Folge. Heft 2. August 1936. Pro Heft 0.75 RM.

Für die Schriftleitung verantwortlich: Professor Dr. Max Bodenstein, Berlin NW 7, Bunsenstraße 1.
Für die Anzeigen verantwortlich: Willi Knof, Mühlhausen i. Th. — Anzeigenpreis laut Preisliste Nr. 2.
Verlag: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig C 1, Sternwartenstraße 8.
Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig. D.-A. III. Vj. 36. 1200.